

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-532581

(P2009-532581A)

(43) 公表日 平成21年9月10日 (2009.9.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 26/00 (2006.01)</b>	C 2 3 C 26/00 C	4 K O 2 9
<b>C 2 3 C 14/06 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/06 L	4 K O 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

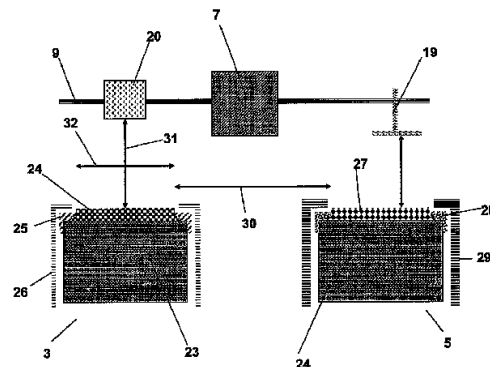
(21) 出願番号	特願2009-503387 (P2009-503387)	(71) 出願人	508300091
(86) (22) 出願日	平成19年4月2日 (2007.4.2)		エコール・ダンジェニウール・ドゥ・ジュ
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		ネーブ (ウー・イー・ジェ)
(86) 国際出願番号	PCT/CH2007/000167		ECOLE D'INGENIEURS
(87) 国際公開番号	W02007/115419		DE GENEVE (E I G)
(87) 国際公開日	平成19年10月18日 (2007.10.18)		スイス、セー・アッシュー 1 2 0 2 ジュ
(31) 優先権主張番号	573/06		ネーブ、リュ・ドゥ・ラ・プレーリー、4
(32) 優先日	平成18年4月7日 (2006.4.7)		、オート・エコール・スペシアリゼ・ドゥ
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		・スイス・オクシデンタル (エッソ)
		(74) 代理人	100064746
			弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンポーネント摩耗防護層、コンポーネント摩耗防護コーティング法、およびコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置

## (57) 【要約】

本発明の対象は、コンポーネントを摩耗から防護する層物質、コンポーネントの摩耗防護コーティングのための新たな種類の方法、ならびに、この層物質を本発明の方法によりコンポーネント表面へ塗布することを可能にする装置である。この層物質は、低い摩擦係数と、滑り摩擦に対する非常に高い耐性とを有する、硬質物質化合物と遊離メタロイドからなる多相材料である。この方法は、化合物の両方の成分が物理的な蒸発源によって生成される、多相材料の反応性の析出である。方法を実施するために必要な設備は、特別な仕方では配置された少なくとも2つの物理的な蒸発源と、特別な回転テーブルとを含んでいる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学元素の周期系の亜族の金属またはその合金、好ましくは Cr, W, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta と、C, Si, B および S の群に属する単一のメタロイドとからなる多相のコンポーネント摩耗防護層であって、

i) 前記コンポーネント摩耗防護層は実質的に前記金属と前記メタロイドと前記メタロイドの化合物からなっており、

ii) 前記コンポーネント摩耗防護層は実質的に水素を含んでおらず、

iii) 前記コンポーネント摩耗防護層は工作物表面またはコンポーネント表面に場合により存在する付着層を除いて、金属からなる明確な層を実質的に有しておらず、

iv) 前記コンポーネント摩耗防護層はメタロイドからなる連続する層を実質的に有していないコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 2】

金属の濃度の合計に対するメタロイドの濃度の比率は層表面から工作物表面またはコンポーネント表面に向かって周期的に変化することを特徴とする、請求項 1 に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 3】

i) メタロイドとして炭素が使用され、

ii) 金属として Cr, W, Ti, Zr, Nb, Mo または Ta が使用され、

iii) 炭素濃度は 20 ~ 85 %、好ましくは 40 ~ 70 % であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 4】

前記層は追加的に窒素を含んでいることを特徴とする、請求項 3 に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 5】

窒素濃度は炭素濃度を上回っていないことを特徴とする、請求項 4 に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 6】

金属に対するメタロイドの濃度の比率が層表面から工作物表面またはコンポーネント表面に向かって変化する周期は 5 nm を上回っておらず、好ましくは 2 nm を上回っていないことを特徴とする、請求項 2 から 5 のいずれか 1 項に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 7】

i) 多層に構成されており、

ii) 個々の層は実質的に金属とメタロイドの化合物の粒度の点でのみ区別されることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の多相のコンポーネント摩耗防護層。

## 【請求項 8】

PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法であって、

i) 金属蒸気を生成するために少なくとも 1 つの物理的な蒸発源を使用し、

ii) メタロイド蒸気を生成するために少なくとも 1 つの物理的な蒸発源を使用し、

iii) 金属蒸気とメタロイド蒸気が反応して化合物となるように工作物表面に当たることを特徴とする PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

## 【請求項 9】

金属蒸気は化学元素の周期系の亜族の金属、好ましくは Cr, W, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta、またはこれらの金属が主合金成分を形成する合金であり、メタロイド蒸気は元素 C, Si, B および S、好ましくは C の蒸気であることを特徴とする、請求項 8 に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

## 【請求項 10】

i) メタロイド蒸気は炭素であり、

i i) 工作物およびコンポーネント表面に当たる炭素のモル流と金属のモル流との比率の時間的平均は 0.2 よりも大きくて 4.5 よりも小さく、好ましくは 0.4 よりも大きくて 2.5 よりも小さいことを特徴とする、請求項 9 に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

【請求項 11】

i) 工作物およびコンポーネント表面に当たる金属蒸気のモル流とメタロイド蒸気のモル流との比率は時間周期  $t$  で周期的に変化し、

i i) 時間周期  $t$  は単位  $m/sec$  で表したコーティング率の  $5 \times 10^{-9}$  倍よりも小さく、好ましくは  $2 \times 10^{-9}$  倍よりも小さいことを特徴とする、請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

10

【請求項 12】

両方の物理的な蒸発源のうちの一方として陰極アーク式蒸発器が用いられることを特徴とする、請求項 8 から 11 のいずれか 1 項に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

【請求項 13】

窒素を含有する雰囲気の中でコーティングが行われることを特徴とする、請求項 8 から 12 のいずれか 1 項に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

【請求項 14】

水素または水素を含有する化合物を実質的に含まない雰囲気の中でコーティングが行われることを特徴とする、請求項 8 から 13 のいずれか 1 項に記載の PVD コンポーネント摩耗防護コーティング法。

20

【請求項 15】

真空室 (1) と、物理的な蒸発源 (3), (4), (5) および (6) と、回転装置 (7) と、コンポーネント回転支持体 (9) とで構成される、コンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置であって、

i) 前記装置は少なくとも 2 つの物理的な蒸発源を含んでおり、

i i) 少なくとも 2 つの物理的な前記蒸発源には物理的プロセスによって蒸気相へと移されるべき異なる材料が装填されており、

i i i) 少なくとも 1 つの物理的な蒸発源は炭素蒸気、硫黄蒸気、珪素蒸気、または硼素蒸気の生成に適しており、

30

i v) それぞれ 2 つの物理的な蒸発源と前記回転装置はすべてのコンポーネントが両方の物理的な蒸発源に周期的に曝露されるように配置されており、

v) 前記コンポーネント支持体が再び同じ位置に達するまでの時間周期  $t$  は単位  $m/sec$  で表した逆コーティング率の  $5 \times 10^{-9}$  倍よりも小さく、好ましくは  $2 \times 10^{-9}$  倍よりも小さいことを特徴とする、コンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

【請求項 16】

前記回転装置の回転速度は少なくとも 10 回転/分であり、好ましくは少なくとも 50 回転/分であることを特徴とする、請求項 15 に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

40

【請求項 17】

前記回転装置の回転速度は単位  $m/sec$  で表した逆コーティング率の  $5 \times 10^{-9}$  倍であり、好ましくは  $2 \times 10^{-9}$  倍であることを特徴とする、請求項 15 に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

【請求項 18】

i) それぞれ両方の物理的な蒸発源のターゲットプレート (30) の回転方向に対して横向きに平均間隔は、それぞれ両方の物理的な蒸発源のターゲットプレート (32) の平均直径よりも短く、

i i) それぞれ両方の物理的な蒸発源のターゲットプレート (30) の回転方向に対して横向きに平均間隔は、それぞれ両方の物理的な蒸発源のターゲットプレート (31) の

50

表面からコンポーネント支持体（９）までの平均間隔よりも短いことを特徴とする、請求項１５から１７のいずれか１項に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

【請求項１９】

それぞれ両方の物理的な蒸発源の蒸発材料プレート（３０）の回転方向に対して横向き  
の平均間隔は１５０ｍｍよりも短いことを特徴とする、請求項１５から１８のいずれか１  
項に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

【請求項２０】

それぞれ両方の物理的な蒸発装置のうちの一方の中心から他方の物理的な蒸発装置の中  
心まで達するためにコンポーネント支持体が必要とする時間は６秒よりも短く、好ましく  
は１秒よりも短いことを特徴とする、請求項１５に記載のコンポーネント摩耗防護コーテ  
ィング法を実施する装置。

10

【請求項２１】

それぞれ両方の物理的な蒸発装置は陰極アーク式蒸発器であることを特徴とする、請求  
項１５に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

【請求項２２】

i) 陰極アーク式蒸発器は炭素について磁気的な陰極足点案内内部を有しており、

i i) 磁気的な陰極足点案内内部は陰極足点が回転運動（２１）に対して横向きに時間周  
期  $t$  で振動性運動を行うように構成されており、

i i i) 陰極足点の振動性運動の時間周期  $t$  はコンポーネント支持体が再び同じ位置  
に達する時間周期  $t$  の少なくとも１０～１００倍であることを特徴とする、請求項２１  
に記載のコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施する装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、請求項１の前提項に記載されている多相のコンポーネント摩耗防護層、請求  
項８の前提項に記載されているＰＶＤコンポーネント摩耗防護コーティング法、ならびに  
、請求項１５の前提項に記載されているコンポーネント摩耗防護コーティング法を実施す  
る装置に関するものである。

【０００２】

30

本発明の対象は、コンポーネントを摩耗から防護する新種の改良された層物質、コンポ  
ーネントの摩耗防護コーティングのための新種の方法、ならびに、この層物質を本発明の  
方法によってコンポーネント表面へ塗布することを可能にする装置である。コンポーネン  
トとは、機械、装置、工具などの部材を意味している。

【背景技術】

【０００３】

コンポーネント摩耗防護コーティングに対する要求事項は数多くの刊行物に記載されて  
おり、ここ最近１０年間に一連の解決提案が出されている。要求事項の特色はコンポーネ  
ント固有であり、摩滅、浸蝕、腐食、表面破壊、特定の温度領域や媒体中での摩擦係数等  
の動作要求をもたらす「スカフィング」、特定の液体での湿潤性、温度抵抗性、破壊靱性  
など、さまざまな摩耗メカニズムに対する重みづけされた耐性を統合したものである。こ  
のとき耐摩耗性の要求事項は、K i e f f e r と B e n e s o v s k y の個別研究論文（  
R . K i e f f e r , R . B e n e s o v s k y , H a r t s t o f f e（硬質物質）,  
S p r i n g e r v e r l a g、ウィーン１９６３）の意味における硬質物質によって満  
たすことができることが示されている。しかし、このような硬質物質はほぼすべてのコン  
ポーネント用途において、エネルギー損失や相手部品の摩損、摩耗につながる、あまりに  
高すぎる摩擦係数を有している。

40

【０００４】

優れた滑り特性すなわち低い摩擦係数を求める要求事項を満たすために、従来技術では  
２５年前から炭素を含むコンポーネント摩耗防護層、たとえば純粋な炭素層や改質された

50

炭素層が用いられており、それはたとえば Huebsch と Dimigen によって EP 0087836 で提案されている。しかし、このような層は高い層摩耗を有するとともに、不十分な機械的、熱的な安定性を有している。こうした特性の改良は、従来、数多くの提案の対象とされてきている。このような炭素層の構造は、一般に、次の3つのパラメータで記述される。すなわち水素の含有率、 $sp^2$ （グラファイト）結合と  $sp^3$ （ダイヤモンド）結合の比率、不純物の割合であり、これは通常は金属、珪素、または窒素である。

#### 【0005】

改良の提案は2種類のグループに区分することができる。すなわち、結合特性および/または酸素割合、窒素割合に関わる要請と、炭素および硬質物質からなる複合材料の形成に関わる要請である。

10

#### 【0006】

たとえば炭素を含むコンポーネント摩耗防護層において、炭素が実質的にグラファイト結合されているようにすることが、D. Teer らによって US 6726993 で提案されている。これとは逆に、C. Strondl らは EP 1123989 で炭素を含むコンポーネント摩耗防護層において、炭素が実質的にダイヤモンド結合されるようにすることを提案している。US 6726993 は試験方法としてラマン分光法を提案している。これらの提案で少なからず問題となるのは、グラファイト結合とダイヤモンド結合の割合を複雑なコンポーネントでどのように決めればよいのか誰にも分からないことであるが、層構造がコンポーネント幾何学構造にきわめて強く依存することは誰にでも分かるであろう。それは、特定の機能面に対する蒸気の時間的に平均した入射角を、コンポーネントの幾何学構造が規定することによる。このようにコンポーネントの異なる表面領域では層構造に相違があるという技術的知見は、数多くの層システムについて記載されており、たとえば DE 10005612 では G. I. van der Kolk らにより、異なる表面領域に、異なる工学特性を有する炭素を含んだ異なる摩耗防護層を施すために利用されている。

20

#### 【0007】

同様の問題は、O. Massler らによって DE 10018143 で提起されているように、特定の水素含有率を求める要請においても存在している。窒素の取り込み、および C-N 結合の存在のメリットは、たとえば US 6726993 の4欄13～17行に記載されている。層の水素含有率は、平坦な試料でしか高い信頼度で判定することができない。水素含有率についても G. I. van der Kolk らにより、異なる表面領域に、異なる工学特性を有する炭素を含んだ異なる磨耗防護層を施すために、どのようにこれを利用できるかが示されている。

30

#### 【0008】

こうした理由から、構造ではなく層の技術的特性を発明の試験基準として適用することも再三にわたり提案されてきている。たとえば Massler らは、層が 15 GPa の最低硬度、好ましくは 20 GPa の最低硬度と、少なくとも HF 3 の付着強度とを有しているべきことを提案している。一方、Teer らは層の摩耗率が  $10^{-16} \text{ m}^3 / \text{Nm}$  の値を上回るべきでなく、ピッカース硬度が 1000 VHN 以上であるのがよく、付着性試験における臨界荷重は 70 N を上回るべきであり、乾燥摩擦係数は 0.1 を下回るのがよいことを提案している。G. Steffens らは DE 19513614 において、超ミクロ硬度が 15～40 GPa の範囲内にあるのがよく、鋼材物体に対する摩擦係数は  $< 0.2$  であるのがよいことを提案しており、それに対して H. Holler らは DE 19625329 において、摩擦係数、硬度、および熱伝導率を試験することを提案している。しかしながら、コンポーネント摩耗防護層が硬質であるのがよく、低い摩擦係数を有しているのがよく、コンポーネントに付着するのがよいというのは、コンポーネント摩耗防護層の一般的な特性を求める要請にほかならない。コンポーネント摩耗防護層がコンポーネント摩耗防護層であればよいというのは、層構造についての十分な試験基準として満足できるものではない。

40

50

## 【0009】

炭素と金属からなる複合材料の形態のコンポーネント摩耗防護層は、すでに Huebsch と Dimigen により提案されている。このような層の詳細については、後に Bergmann らによって Journal of Vacuum Science and Technology (真空科学技術ジャーナル) A4, 25867 以下で公開されており、および Levide, les couches minces 235 supplement S. 297 以下でも公開されている。このような現在広く普及している従来技術を用いた層は、カーバイド結晶が介在する水素含有炭素からなる基質で成り立っており、カーバイド結合剤としてタングステン、チタン、クロムなどが使用される。これに加えて、カーバイド結晶の濃度が約 4 nm の周期で変調されることによって、マルチレイヤ層が形成される。方法としては、陰極スパッタリングと陰極スパッタリングプラズマ活性化アセチレン熱分解とを組み合わせた Dimigen 法とも呼ばれるハイブリッド方式が適用され、その詳細は DE 10005612 にも記載されている。

10

## 【0010】

このような層は、たとえば滑り軸受、ころ軸受、種々のモータ部品、たとえばカムタペット、カムシャフト、揺動レバー、ピストンリング、ガソリン・ディーゼルインジェクションシステムの部品、たとえばピストン、ニードル、インジェクションノズル、ディスク、自動車ギヤの歯車、油圧設備の部品、たとえばバルブスライダ、あるいは射出成形やプラスチック成形のような鑄型など、数多くの用途において要求事項を満たしておらず、したがって改良が模索されている。コンポーネント摩耗防護層に対する要求事項には、すべての機能面における最低層厚を求める要請も含まれる。すなわち、コンポーネントの表面は完璧に平滑なのではなく、最後の加工ステップに由来する粗さを有している。このような粗さは規格化された方法で判定され、両方の特性量  $R_a$  および  $R_z$  によって特徴づけられる。効果的であるためにはコンポーネント摩耗防護層の層厚が  $R_z$  値の少なくとも 4 倍であるのが望ましく、これは、大半のコンポーネントにおいて少なくとも 5  $\mu\text{m}$  の層厚に相当している。

20

## 【0011】

この問題を解決するために、Teer らは、カーバイド濃度が変調された層に代えて、金属と炭素からなる多層を使用することを提案している。この層システムでは、グラファイト炭素結合に加えて、少なくとも 3 nm の個々の層の最低厚みが必要である (3 欄 34 行)。これよりも層厚が少ないと、発明者らによれば、炭素が金属と反応してしまう危険がある。カーバイドの存在は、この層システムの利点を失わせてしまう。炭素層に金属原子が存在することも、層の特性に対して好ましい貢献をするものではない。この層は水素を含まないのが好ましく、非反応性の陰極スパッタリングで製作される。

30

## 【0012】

それに対して Strondl らは、カーバイド濃度が変調された層に代えて、カーバイドと炭素からなる多層を提案している。このようなダイヤモンド炭素結合を有する層では、カーバイド層の層厚は 1 ~ 3 nm、好ましくは 2 nm であり、炭素層の層厚は 1 ~ 20 nm である。これらの層は水素を含んでいるのが好ましい。

## 【0013】

Burger らも US 6869676 において、カーバイド濃度が変調された層に代えて硬質物質と炭素からなる多層を使用しており、層厚は 1 ~ 10 nm の範囲内にあり、好ましくは 2 ~ 5 nm であるとされている。この層の製作は、PVD 法を CVD 法で置き換えることによって成功させており、すなわち、炭素層を析出させるために陰極スパッタリングプラズマを使うのではなく、カーバイド源から空間的に切り離された別個のプラズマ源を採用している。炭素層は水素を含んでいる。しかしながら、このように改良された従来技術のコンポーネント摩耗防護層も、数多くの用途について不十分な特性を有している。

40

## 【0014】

滑り軸受や歯車、ならびにモータ部品の場合、現代の自動車に要求される耐用寿命に関

50

する要求事項を満たすためには滑り摩耗率が高すぎる。ころ軸受の場合、多層構造は疲労による障害につながる。ピストンリングの場合、従来技術の層は「スカuffing」の改善をもたらさないことが示されている。こうした不具合の原因は多様である。たとえば酸素を含む層の開発にあたっては、350 を超える温度での耐性がないことが、これよりも低い温度で使用する際にも問題を起こすことが見過ごされていた。摩擦に基づいて特定の個所に、表面が最高800 の温度に達するいわゆるホットスポットが生じるのが通例である。ホットスポットの発生は統計的な事象であり、コンポーネントの表面粗さと結びついている。これは水素の放出につながるとともに、層の機械的特性の損失につながる。分解生成物であるグラファイトは急速に磨減する。水素を含んでいる従来技術の層はスポットごとに焼け焦げと言うことができ、熱分解すると言ったほうがさらに正確な表現である。逆に、水素を含まないグラファイト炭素層では、摩擦接触領域で層が乱層構造グラファイトへと転換することを発明者らが証明している。このような転換も絶えまない摩耗につながる。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の課題は、従来技術の欠点のうち少なくともいくつかを取り除くことにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この課題は本発明によると、請求項1に記載の特徴を備える多相のコンポーネント摩耗防護層によって解決され、ならびに、請求項8および15に記載の方法に基づいて解決される。従属請求項2から7、9から14、および16から22は、本発明の好ましい実施形態に関わるものである。

20

【0017】

本発明によると、この問題は、従来の改良提案とは違ってコンポーネント摩耗防護層中の水素を回避し、すなわち層が水素を含んでおらず、多層形成をできる限り大幅に抑制することによって回避することができる。層の結合特性の実験を省略することができる。この本発明によるコンポーネント摩耗防護コーティングの品質は、炭素結合形式および水素含有率という両方のパラメータに左右されないので、この層は、コンポーネントのすべての機能面に均等な品質で塗布することができる。

30

【0018】

炭素を含むコンポーネント摩耗防護層には、2つのファミリーのコンポーネント摩耗防護コーティング法がある。すなわち、多くの場合CVDと呼ばれる化学的蒸着法と、多くの場合PVDと呼ばれる物理的蒸着法である。この区別についての詳細は、*Traite des matériaux, Band 4, Analyse et Technologie des Surfaces, Kapitel 15* (H. - J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras: Presses Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 2003) から読み取ることができる。CVD法とPVD法には、層の構造と特性の点からの一義的な区別につながる数多くの区別指標がある。構造および特性の点でのこうした一義的な区別は、PVD層とCVD層を区別することを当業者にとって容易にする。

40

【0019】

CVD法の古典的な例としては、以前の技術水準についての指摘も数多く見出すことができるDE 195 136 14が役立つであろう。そこではコンポーネントを真空炉に入れて電気絶縁されたテーブルの上におき、真空のもとで方法固有の温度にする。次いで反応ガスを炉の中へ導入し、特定の圧力を設定する。次いで、電圧を印加することによって、コンポーネントが載っているテーブルの上でプラズマを点火する。電圧の種類については数多くのバリエーションがあり、それについては別の例であるDE 100 181 43やUS 6 869 676に詳細に記載されている。CVD法の欠点は、同じく*Traite des matériaux, Band 4, Analyse et Technolog*

50

ie des Surfaces, Kapitel 15 (H. - J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras: Presses Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 2003) に説明されている。すなわち、流れが分子状でも乱流でもなく層状であることによる、多くの場合に適用される  $10 \sim 1000 \text{ Pa}$  の圧力に基づくガス誘導の困難である。これに加えて、炭素を含むコンポーネント摩耗防護層についてもっぱら適用されるプラズマ支援式の CVD 法では、再現可能で均等な組成をもつ層を析出させるために、混合ガスの組成をコントロールする困難がある。この最後の問題はハイブリッド方式の場合にはなおいっそう大きくなるが、DE 10005612 に記載されているようにプラス面の利用もなされている (G. I. van der Kolk らは自分たちの炭化水素熱分解を PVD と呼んでいるが、これは誤りである)。

10

#### 【0020】

物理的なコーティング法の基礎となるのは、蒸発、スパッタリング、アブレーションなどの物理的プロセスにより、層成分を輸送相にすることである。物理的なコーティング方法では、従来、反応性の方法と非反応性の方法が区別されている。非反応性の方法では、層は凝結によってコンポーネント表面に生成される。凝結のとき材料固有的に、出発材料の中にも存在していたのと同種類の化合物が形成される。1つの物理的な蒸発源を使用する場合、または、蒸発物が同一である複数の物理的な蒸発源を使用する場合、層材料が蒸着物材料に相当しており、AlSn20Cu 合金ターゲットのスパッタリングは AlSn20Cu 合金層をもたらし、BaTiO<sub>3</sub> タブレットの蒸発は BaTiO<sub>3</sub> 層をもたらし、MoS<sub>2</sub> ターゲットのレーザアブレーションは、MoS<sub>2</sub> 層をもたらし、また、複数のるつぼからの同時蒸発および / または複数の蒸着物材料プレート (「ターゲット」とも呼ばれる) からのスパッタリングおよび / またはアブレーションによって、複合的な層を形成することもできる。たとえば AlSn20Cu 層は、アルミニウムターゲットからのアルミニウムのスパッタリングと、ブロンズターゲットからのブロンズのスパッタリングとによって製作することもでき、あるいは (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 層は、2つの異なるるつぼからの BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> の蒸発によって製作することもできる。このとき、陰極スパッタリング源および / またはるつぼは、コンポーネントのすべての機能面に層物質成分が同じ比率で当たるように配置されていなくてはならない。これは従来技術では、できる限り互いに近傍に位置する、非常に小さい面積をもつ物理的な蒸発源だけを使用し、工作物を非常に遠い距離のところに保つことによって解決される。

20

30

#### 【0021】

反応性の方法では、物理的プロセスで投入される蒸気に加えて、物理的プロセスで投入された蒸気との間で工作物表面で反応するガスがコーティング設備へ導入される。このときガスとしては酸素、窒素、水蒸気、炭化水素、ボラン、硫化水素、あるいは一酸化炭素や一酸化窒素といった単純な化合物が、酸化物、窒化物、カーバイド、硼化物、硫化物、あるいはオキシカーバイドやオキシナイトライドを金属蒸気から析出するために考慮の対象となる。導入されるガスの熱分解生成物、たとえば遊離炭素や遊離イオウなどが層へいっしょに組み込まれるとき、ハイブリッド法という言葉が用いられる。化学量論損失を回避するために少量の反応性ガスだけが投入される方法は、非反応性の方法と呼ばれる。ここ数十年で広く普及した、少量の酸素を添加したうえでの酸化物蒸発による酸化物コーティングの工業的方法がその一例と呼べるであろう。

40

#### 【0022】

金属を含む炭素層を析出させるための方法の大半は、金属またはカーバイドの陰極スパッタリングと、気体状の炭化水素のプラズマ熱分解すなわちプラズマ活性化 CVD 法とが組み合わされた、すでに Huebsch と Dimigen により提案されているハイブリッド法の改良的バリエーションである。この改良は、たとえば US 6372303 のように CVD 法の方法構成を対象とするか、または、陰極アーク式蒸発による陰極スパッタリングの置き換えを対象とするものであり、これは、たとえば J. Lauzarita と A. Alberdi が EP 0607736 で、また Wang Da-Yung が TW 495

50

553で、またSato Toshikiが特開2001-172763で提案している。複合型ハイブリッド法も、I. YoshinoriとU. Yoshinaruにより特開2003-082458で提案されている。D. TeerらによりUS6726993では別の教示が行われており、これは、同例では陰極スパッタリングである純粋なPVD法を提案するものである。従来技術の設備は、たとえばDE10005612やUS6726993に記載されている。いずれの事例でも、物理的な蒸発源としてレーザアブレーション装置またはアーク式蒸着機を用いることもでき、それはたとえばUS6869676に記載されている。しかし本発明による方法の実施は、これらの設備では不可能である。本発明による方法は、従来技術の設備で構想されているようなマルチレイヤ層が析出されないことを保証する、装置設計の根本的な改変を必要とする。詳細については実施例を用いて説明する。

10

#### 【0023】

従来技術のコンポーネント摩耗防護層の急速な摩耗という問題はすべて、これらの層で使用される水素含有炭素基質または炭素層の不十分な耐磨耗性に原因が帰せられることをわれわれは見出した。炭素層の存在を回避すればコンポーネント摩耗防護層ははるかに耐磨耗性になり、このことは、従来技術のコンポーネント摩耗防護層の場合に当てはまるような摩擦係数の不都合な増大なしに実現できることが判明している。本発明の出発点は、R. P. WellyらによりWO2005/015065に記載されているような、陰極蒸発で析出される摺動部材用の炭素層の、格別に優れているとされている摩耗特性を、従来技術に記載されているような金属含有炭素層のための出発点として利用し、そのようにして、コンポーネントにとって適切な層を開発するという発想であった。

20

#### 【0024】

定義：

メタロイド（非金属とも呼ばれる）は、金属とともに共有化合物またはイオン化合物を形成する化学元素である。これはハロゲン化物、カルコゲニド、窒素、リン、砒素、炭素、珪素、ゲルマニウム、硼素である（Materials Science and Engineering（材料科学とエンジニアリング）：An Introduction, William D. Callister Jr., John Wiley & Sons Inc. 5th edition, section 2.4 参照）。

30

#### 【0025】

すべての物質はさまざまな相として現出する。相とは気体、液体、さまざまな対称性の結晶である。物質が現出することができる相の数は、ギブスの相律によって決定することができる。1つの材料は、1つまたは複数の物質の1つまたは複数の相で成り立っている。それに応じて、この材料は単相、2相、3相などと呼ばれる。単相でない材料はすべて多相とも呼ばれる。

#### 【0026】

次に、好ましい実施形態を示す模式的な図面を用いて、本発明を一例として詳しく説明する。図面は次のとおりである：

図1は、円筒状のコーティングチャンバ1を示している。これは特開2003-082458で使用されている装置に相当している。このコーティングチャンバは、ポンプ接続管2につながれた真空を生成する装置と、図面には示さない真空を監視する装置とを装備している。その中心には回転装置7があり、これに工作物回転支持体および/またはコンポーネント回転支持体9が取り付けられている。さらに、この工作物支持体・コンポーネント支持体に工作物19とコンポーネント20が取り付けられている。回転装置7は、すべての工作物支持体に同じ回転運動21をさせるだけでなく、個々の工作物支持体に自己回転22を与えるようにも構成されている。コーティングチャンバの底面には、さまざまな物理的蒸発源3, 4, 5, 6を装備することができる。ここでの実施例および以下の実施例では、マグネトロン陰極スパッタリング装置と陰極アーク式蒸発器がさまざまな組み合わせで採用されている。4つの物理的な蒸着装置は、さらに電流供給部10, 11, 12, 13を含んでおり、そのマイナス出力部は、ケーブル13, 14, 15, 16により

40

50

、以下においてはターゲットプレートと呼ぶ、物理的プロセスによって輸送相にされるべき材料からなるプレートに接続されており、その表面は工作物支持体および／またはコンポーネント支持体 9 のほうを向いている。ターゲットプレートは、物理的な蒸発源の表面でもある。電流供給部 10, 11, 12, 13 のプラス出力部はアースにつながれている。チャンバも接地ケーブル 18 によってアース電位になっている。マグネトロン陰極スパッタリング装置と陰極アーク式蒸発器は、従来技術に対応している。回転装置 7 は混合ガス導入システム 8 も含んでおり、これを用いて質量流量コントローラで生成される混合ガスを設備へ導入することができる。このコーティングチャンバは、たとえば特開 2003-082458 や US 6726993 に記載されているように（後者の場合には、4 つの物理的な蒸発源は、閉じた磁気回路を形成するアンバランス型マグネトロン陰極スパッタリング装置として構成することになる）、上記以外の構成にすることもできることは当業者には明らかであり、また、本発明をどのように他の設備ジオメトリへ転用しなくてはならないかも明らかである。

#### 【0027】

図 2 は、設備 1 の詳細を模式的に示している。一例として、この設備はマグネトロン陰極スパッタリング装置 3 と陰極アーク式蒸発器 5 とを含んでいる。これらの装置の詳細は従来技術から知られている。マグネトロン陰極スパッタリング装置と陰極アーク式蒸発器は、冷却装置および磁界を生成する装置を含む本体 23, 24 と、ターゲットプレート 24, 27 と、ターゲットプレート取付装置 25, 28 とでそれぞれ構成されている。マグネトロン陰極スパッタリング装置 3 は陽極シールド 26 で取り囲まれているのに対して、陰極アーク式蒸発器はアーク制限シールド 29 で取り囲まれている。

#### 【0028】

図 3 ~ 図 8 は、本発明による層と、従来技術に対応する層との電子顕微鏡写真と光学顕微鏡写真である。これらの図について実施例を参照しながら説明する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0029】

次に、実施例を参照しながら本発明について追加的に詳しく説明する。各実施例は好ましい実施形態である。

#### 【0030】

##### 実施例 1 :

図 1 に示すような設備を使用した。第 1 の実験で、従来技術に基づいて層を析出させることを試みた。そのために、クロムからなるターゲットプレート 24 が装填された 4 つのマグネトロン陰極スパッタリング装置 3, 4, 5 および 6 を設備に装備した。電流供給部として、電流制御式の 4 つの高圧供給部 10, 11, 12, 13 を選択した。工作物 19 として、マルテンサイトステンレス鋼からなる精密研削された円板と、硬化された鋼材からなるピストンリング断片と、当該コンポーネント用として普及しているアルミニウム合金からなるブッシュ 20 とを使用した。これらの工作物を従来技術に基づく産業用の洗浄方法で洗浄し、工作物・コンポーネント支持体 9 に取り付けた。チャンバを 4 mPa の圧力になるまで排気した。コンポーネント支持体を 3 回転 / 分の速度で回転運動 21 させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転 22 させた。アルゴンプラズマ中でのコンディショニングステップの後、0.3 Pa のアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。次いで、高圧供給部 10, 11, 12 および 13 のスイッチを入れ、それぞれ 7 アンペアの電流を設定した。10 分後、1:4 の比率のアルゴン:アセチレンからなる混合気でアルゴンガスを置き換え、同時に圧力を 1 Pa に高めた。1 時間後、高圧供給部 10, 11, 12, 13 のスイッチを切り、設備を開けた。このような条件のもとで、それ以前にアセチレンを使わないテスト実験では、クロムの 10 μm の付着層が析出していた。工作物の上には異なる厚さの層フラグメントがあった。チャンバ底面は黒色の層断片で覆われていた。より厳密な検査が示したところでは、部品の上には、従来技術に基づくカーバイド結晶が封入された炭素基質からなる層が析出されていたようであるが、この層自体は剥げ落ちていた。その伸長強度が不十分であったためと思われる。クロム下

層の付着は申し分なかった。基板電圧を変更することによる、または、クロムコーティングからクロムを含む炭素のコーティングへの移行を変更することによる、改良のための実験はさほどの改善をもたらさなかった。多層の析出も些細な改善しかもたらさなかった。この多層は、40秒経つごとにアセチレン流を40秒のあいだ周期的に停止することによって生成されたものであった。

#### 【0031】

##### 実施例2：

実施例1と同じ装置を使ったが、D. T e e rらにより提案された改良を実施するべく試みたことだけが相違している。マグネトロン陰極スパッタリング装置で位置3, 4および5にグラファイトからなるターゲットプレートを装填した。工作物19, 20を前回の実施例と同じように洗浄して装填し、アルゴンプラズマ中でコンディショニングした。アルゴンプラズマ中でのコンディショニングステップの後、0.3 Paのアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。次いで、高圧供給部10, 11および12のスイッチを入れ、それぞれ6アンペアの電流を設定した。さまざまなコーティング時間を試してみた。しかし、層厚が1.5  $\mu\text{m}$ を超える層は剥げ落ちた。次いで、クロムからなるターゲットプレートが装填された第4のマグネトロン陰極スパッタリング装置を位置6に追加した。コンディショニングまでの手順は、同じく実施例1の手順に準じた。コンディショニングステップの後、0.3 Paのアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。次いで、高圧供給部13のスイッチを入れ、電流を8アンペアに設定した。10分後、高圧供給部10, 11および12のスイッチを入れ、それぞれ6アンペアの電流を設定した。この出力は、それによって回転装置運動7で生成される回転運動21により、交互にクロムと炭素からなる厚さ約5 nmの多層が析出されるように選択したものである。コンポーネント支持体を実施例1および前回の実験よりも高い10回転/分の速度で回転運動21させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転22させた。10回転/分の回転速度は、従来技術に基づく回転装置7で適用することができる最大値に相当している。さまざまなコーティング時間を試してみた。5  $\mu\text{m}$ よりも薄い層だけが、剥げ落ちることなく析出することができた。硬化されたステンレス鋼からなる試料上でのロックウェル押込みによる付着試験はHF5を示した。しかし大半の剥落は層において観察された。US 6 7 2 6 9 9 3に基づく層は明らかに低すぎる引張強度と変形性を有しており、原因は、そのグラファイト結合構造にあると思われる。グラファイトは周知のとおり、あらゆる材料のなかで格別に低い引張強度を有しており、ほとんど可塑変形することができない。

#### 【0032】

この問題を解決するために、われわれはグラファイト結合をダイヤモンド結合で置き換えることを意図し、グラファイトのマグネトロン陰極スパッタリングを陰極アーク式蒸発で置き換えた。このことは、W e l t yらによる従来技術で特に摺動の用途のためにも推奨されている。

#### 【0033】

##### 実施例4：

同じく実施例1と同じ装置を使用した。位置6に、炭素からなるターゲットプレートが装填された陰極アーク式蒸発器を装備した。電流供給部12として、溶接技術で通常用いられる高圧供給部K E M P P I 3 2 0を使用した。位置5に、クロムからなるターゲットプレートが装填された陰極アーク式蒸発器を装備した。電流供給部13として、高圧供給部K E M P P I 3 2 0を同じく使用した。位置3および4に、クロムからなるターゲットプレートが装填されたマグネトロン陰極スパッタリング装置を装備した。電流源10および11については、同じく高圧供給源を使用した。当然ながら、陰極スパッタリングから陰極アーク式蒸発へ設備変更するときに必要な他の変更もすべて行った。たとえば高周波絶縁された高圧ケーブル15および16を、断面積が120  $\text{mm}^2$ の銅ケーブルで置き換えた。この機構は特開2003-082458に相当するものであった。工作物を以前の実施例と同じように洗浄して装填し、アルゴンプラズマでコンディショニングした。アルゴンプラズマでのコンディショニングステップの後、0.3 Paのアルゴン圧力をチャンバ

内で設定した。コンポーネント支持体を10回転/分の速度で回転運動21させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転22させた。電流源10および11のスイッチを入れ、電流を両方とも8アンペアに調節した。5分後に窒素をチャンバへ導入し、この窒素により全圧を1Paまで高めた。20分後、電流源12のスイッチを入れて電流を120Aにセットした。陰極アーク式蒸発器でアークを点火した。次いで、窒素流および両方の電流源10および11のスイッチを切った。45分後に電流源12のスイッチを切った。部品を開けてみると炭素層の大部分が剥がれ落ち、すなわち、凝集力の喪失によって層の各部分が剥落していた。下地への窒化クロム層の付着、および窒化クロム層への炭素層の付着は満足のいくものであった。この方法は特開2003-082458およびWO2005/015065の従来技術に対応するものであった。

10

#### 【0034】

##### 実施例5：

特開2003-082458およびWO2005/015065の従来技術の方法は満足のいく結果をもたらさなかったので、他の方法において、特にCVD法についてはUS6869676に、PVD法についてはUS6726993に、ハイブリッド法についてはStrondlらによりEP1123989にそれぞれ提案されている層構造に関する発想を、従来技術の方法と組み合わせることを試みた。今回も実施例4と同じ装置を使用した。ただし、陰極アーク式蒸発器によって実施例2の構造に対して生じる非対称性に基づき、非均衡型マグネトロン陰極スパッタリング装置について閉じた磁気回路をつくることはもはや不可能だった。工作物を前回の実施例と同じように洗浄して装填し、アルゴンプラズマでコンディショニングした。アルゴンプラズマでのコンディショニングステップの後、0.3Paのアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。コンポーネント支持体を10回転/分の速度で回転運動21させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転22させた。電流源10および11のスイッチを入れ、電流を両方とも8アンペアに調節した。3分後に電流源14のスイッチを入れ、120Aの電流をセットした。陰極アーク式蒸発器6でアークを点火した。45分後に電流源11, 12および14のスイッチを切った。部品は7μmの層でコーティングされていた。自然な剥落は確認されなかった。しかし付着試験では凝集の剥落が確認された。透過電子顕微鏡のために球冠薄片と断面薄片を作成して検査した。その透過電子顕微鏡写真を図3として示す。図3aは層がマルチレイヤ構造を有することを示しており、厚さが2nm未満から最大8nmの炭素薄層32が、厚さ12nmのクロム層33と交互に配されている。図3bは、連続する炭素層と連続する金属層との存在を裏づける部分の拡大図を示している。この球冠薄片は、これらの層がなぜ付着試験に耐えられないのかを示している。クロム層が炭素層から剥がれている。別の実験では、電流源11, 12および14のセットされた電流を変化させ、それにより、クロム層の層厚を2nmから12nmのあいだで変化させ、炭素層の層厚を1nmから20nmのあいだで変化させた。本質的な改善は確認されなかった。逆に、金属層を炭素層よりも薄く構成するというStrondlらの提案は改悪につながることが示された。マグネトロン陰極スパッタリング法やハイブリッド法とは異なり、炭素層の層厚は陰極アーク式蒸発においては大幅に変化する。このことは、炭素ターゲット上での陰極足点のゆっくりとした運動に基づく方法上の問題であり、抑制することはできない。炭素ターゲット上でのアーク運動の制御に関わる問題については数多くの刊行物がある。本例で適用している制御法は、従来技術よりも高性能であった。

20

30

40

#### 【0035】

##### 実施例6：

実施例5と同様に手順を進めた。アークの点火後、追加的に40sccm(標準立法メートル/分)のアセチレンを設備へ導入した。これはCVD成分の追加によって、US6869676によるBurgerらの提案に方法を近づけるためであった。こうして析出された層は、炭素層において実施例5の層よりも大きい剥落を示していた。

#### 【0036】

##### 実施例7：

50

同じく実施例 4 と同じ装置を使用した。工作物とコンポーネントを以前の実施例と同じように洗浄して装填し、アルゴンプラズマ中でコンディショニングした。アルゴンプラズマ中でのコンディショニングステップの後、 $0.3\text{ Pa}$  のアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。コンポーネント支持体を  $10$  回転 / 分の速度で回転運動 21 させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転 22 させた。電流源 13 のスイッチを入れ、電流を  $85$  アンペアにセットした。次いで、陰極アーク式蒸発器 5 でアークを点火させ、従来技術から知られている金属プラズマコンディショニングを実施した。金属プラズマコンディショニングの最後に、電流源 13 の電流を  $120$  アンペアに高め、工作物のバイアス電圧を下げることによってクロムコーティングを開始した。次いで電流源 10 および 11 のスイッチを入れ、電流を両方とも  $6$  アンペアに調節した。3 分後に電流源 14 のスイッチを入れ、 $120\text{ A}$  の電流を設定した。陰極アーク式蒸発器 6 でアークを点火した。35 分後、電流源 11, 12, 13 および 14 のスイッチを切った。部品は  $8\text{ }\mu\text{m}$  の層でコーティングされた。自然な剥落は確認されなかった。しかし付着試験では凝集の剥落が認められた。球冠薄片を作成して検査した。層はマルチレイヤ構造を有しており、厚さが  $2\text{ nm}$  未満から最大  $8\text{ nm}$  の炭素薄層が、厚さ  $20\text{ nm}$  のクロム層と交互に配されている。この球冠薄片は、これらの層がなぜ付着試験に耐えられないのかを示している。クロム層は多くの個所で炭素層から剥がれ落ちる。しかしながら、実施例 5 に比べると明白な改良が認められた。

10

20

30

40

50

#### 【0037】

##### 実施例 8:

やはり実施例 5 と同じ装置を使用した。工作物を以前の実施例と同じように洗浄して装填し、アルゴンプラズマ中でコンディショニングした。アルゴンプラズマ中でのコンディショニングステップの後、 $0.3\text{ Pa}$  のアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。コンポーネント支持体を  $10$  回転 / 分の速度で回転運動 21 させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転 22 させた。電流源 13 のスイッチを入れ、電流を  $85$  アンペアにセットした。次いで、陰極アーク式蒸発器 5 でアークを点火させ、従来技術から知られている金属プラズマコンディショニングを実施した。金属プラズマコンディショニングの最後に、電流源 13 の電流を  $150$  アンペアに高め、工作物のバイアス電圧を下げることによってクロムコーティングを開始した。3 分後に電流源 14 のスイッチを入れ、 $100\text{ A}$  の電流を設定した。陰極アーク式蒸発器 6 でアークを点火した。45 分後、電流源 13 および 14 のスイッチを切った。部品は  $7.5\text{ }\mu\text{m}$  の層でコーティングされた。自然な剥落は確認されなかった。しかし付着試験では凝集の剥落が認められた。球冠薄片を作成して検査した。層はマルチレイヤ構造を有しており、厚さが  $2\text{ nm}$  未満から最大  $6\text{ nm}$  の炭素薄層が、厚さ  $10\text{ nm}$  のクロム層と交互に配されている。この球冠薄片を図 4 に示す。クロム層 34 が複数の個所 37 で炭素層 33 から剥がれ落ちている。しかしながら、実施例 7 に基づく層に比べると明白な改良が認められた。

#### 【0038】

##### 実施例 9:

以前の実施例で使用した設備を改変した。マグネトロン陰極スパッタリング装置 3 および 4 を取り外した。それにより、この設備は両方の陰極アーク式蒸発器 5 および 6 が、図 1 に示す位置で装備されているのみとなった。このとき陰極アーク式蒸発器 6 には炭素ターゲットが装填されており、陰極アーク式蒸発器 5 にはクロムターゲットが装填されていた。回転装置およびコンポーネント支持体 9 は、次のように新たな設計によって置き換えた。すなわち、回転装置は  $100$  回転 / 分の回転速度を可能にする。これを実現するために、新たな高性能のモータを相応の伝動装置とともに使用した。その他のモジュールもすべて新しく構想した。すなわち、すべての滑り軸受を球軸受で置き換えた。基板電流供給部は運動供給部から切り離し、電気接触は基板受容スピンドルへ直接行った。基板受容部における差込接合は、ねじ接合ないし好ましくは嵌合による接合で置き換えた。遠心力をかけるコンポーネントはすべて従来技術に比べて強化して施工した。

#### 【0039】

工作物として、マルテンサイトステンレス鋼からなる精密研削された円板と、硬化された鋼材からなるピストンリング断片と、当該コンポーネント用として普及しているアルミニウム合金からなるブッシュ20とを使用した。これらの工作物を従来技術に基づく産業用の洗浄方法で洗浄し、工作物・コンポーネント支持体9に取り付けた。チャンバを4 mPaの圧力になるまで排気した。コンポーネント支持体を100回転/分の速度で回転運動21させ、円筒対称のコンポーネントのコンポーネント支持体を追加的に自己回転22させた。アルゴンプラズマ中でのコンディショニングステップの後、0.3 Paのアルゴン圧力をチャンバ内で設定した。電流源13のスイッチを入れ、電流を85アンペアにセットした。次いで、陰極アーク式蒸発器5でアークを点火させ、従来技術から知られている金属プラズマコンディショニングを実施した。金属プラズマコンディショニングの最後に、電流源13の電流を150アンペアに高め、工作物のバイアス電圧を下げることによってクロムコーティングを開始した。3分後に電流源14のスイッチを入れ、100 Aの電流を設定した。陰極アーク式蒸発器6でアークを点火した。50分後、電流源13および14のスイッチを切った。部品は8 μmの層でコーティングされた。自然な剥落は確認されなかった。球冠薄片と断面薄片を透過電子顕微鏡用に作成し、検査した。この検査は、層がマルチレイヤ構造を有していないことを示していた。炭素層とクロム層をあまり見分けることができない。構造分析が示すところでは、これらの層は実質的にクロムカーバイドと非晶質炭素からなっている。付着試験では、凝集の機能失陥は示されなかった。球冠薄片には、まだ局所的、散発的な剥落を層に認めることができる。

10

20

#### 【0040】

コーティングされた円板で摩擦係数測定と摩耗率測定を実施した。両方の測定は、焼結された酸化アルミニウムからなる球を用いて行った。0.3の滑り摩擦係数が計測された。摩耗率は $1.5 \times 10^{-16} \text{ m}^3 / \text{Nm}$ であった。電子ビーム誘導されたX線放射のエネルギー分散型分析を用いた組成の分析は、62原子%の炭素と38%のクロムを示していた。

#### 【0041】

実施例10：

設備を再度改変した。クロムターゲットが装填された陰極アーク式蒸発装置を位置5から位置3へ移した。ケーブル配線と冷却水案内も相応に変更した。次いで、実施例9と同じようにコーティングを実施した。部品は8 μmの層でコーティングされた。自然な剥落は確認されなかった。球冠薄片と断面薄片を透過電子顕微鏡用に作成し、検査した。

30

#### 【0042】

透過電子顕微鏡写真を図5として掲げる。図5は、層がマルチレイヤ構造を有していないことを示している。炭素層とクロム層を見分けることができない。しかしながら、組成の変調39が2 nmの周期で依然として認められる。これは回転中に析出した層に相当している。球冠薄片を図6に掲げる。局所的な剥落はひとつも認めることができない。精密な構造分析の図7が示すように、この層は、粒度がnm単位であるクロムカーバイドと、非晶質炭素とで実質的に構成されている。粒度は、層が推移するなかで不規則に変化している。この層は検証可能な金属クロムを含んでいない。マルチレイヤ状の構造はまだ部分的に残っているが、連続する炭素薄層はもはや存在しない。この層は、構造が等方性に近い部分領域38を有しており、すなわち、クロムカーバイド粒子と炭素粒子とで構成される部分領域を有している。クロムカーバイド粒子の大きさは1~5 nmの範囲内にある。マルチレイヤ構造がまだ残っている層の領域でも、炭素薄層がカーバイド粒子39により貫通されていることも決定的に重要である。連続する炭素薄層が存在しないことは、卓越したトライボロジー特性をもたらすことが考えられる。

40

#### 【0043】

電子ビーム誘導されたX線放射のエネルギー分散型分析を用いた組成の分析は、62原子%の炭素と38%のクロムを示していた。

#### 【0044】

コーティングされた円板で摩擦係数測定と摩耗率測定を実施した。両方の測定は、焼結

50

された酸化アルミニウムからなる球を用いて行った。0.22の滑り摩擦係数が計測された。摩耗率は  $3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 / \text{Nm}$  であった。

#### 【0045】

##### 実施例 11：

設備の構造は実施例 10 に準じた。コーティング方法も実施例 10 のものに準じた。ただし、アーク式蒸発器 6 でのアークの点火から 3 分後に、窒素を 160 sccm で設備へ導入した。そしてコーティングを 50 分間、一定のパラメータ設定で続行した。開いてみると部品が  $10 \mu\text{m}$  の層でコーティングされていることがわかった。自然な剥落は確認されなかった。

透過電子顕微鏡写真は、層がマルチレイヤ構造を有していないことを示していた。炭素層とクロム層を見分けることはできなかった。しかしながら、2 nm の周期で組成の変調を依然として認めることができた。これは回転中に析出された層に相当している。球冠薄片には局所的な剥落をひとつも認めることができなかった。構造分析は、この層が、粒度が nm 単位であるクロムカーバイドまたは炭窒化クロムと、非晶質炭素とで実質的に構成されていることを示していた。両方のクロム化合物は、適用した分析では区別することができなかった。粒度は層が推移するなかで不規則に変化している。この層は検証可能な金属クロムを含んでいなかった。構造は実施例 10 の層の構造に類似している。

#### 【0046】

電子ビーム誘導された X 線放射のエネルギー分散型分析を用いた組成の分析は、58 原子%の炭素と 32%のクロムと 10%の窒素とを示していた。

コーティングされた円板で摩擦係数測定と摩耗率測定を実施した。両方の測定は、焼結された酸化アルミニウムからなる球を用いて行った。0.20の滑り摩擦係数が計測された。摩耗率は  $1.2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 / \text{Nm}$  であった。

#### 【0047】

##### 実施例 12：

陰極アーク式蒸発装置 6 を改変した。陰極足点の磁気案内を変更した。実施例 4 ~ 11 の陰極足点の磁気案内が図 8 a に説明されている。実施例 4 ~ 11 の陰極足点の磁気案内は、頂点が 3 つのリング 41 を形成する磁束線 39 からなっている。磁界を生成する図示しない装置はターゲットプレートに対する法線軸を中心として回転を行い、この回転によってこれらのリングがターゲットプレート中心点のまわりで円を描いていた。この磁界において陰極足点は、印加される案内からたびたび離れて、1 つのリングから別のリングへゆっくりと移っていく軌道 40 に従っていた。このような磁界を、図 8 b に示す単純な磁界で置き換えた。この磁界の磁束線 42 の頂点は 1 つの円を形成している。この磁界は磁界 8 a に比べて、ここでは詳しく説明することはしない数多くの欠点を有している。しかし陰極足点は、はるかに高速かつ特に均等な円形のメアング運動 43 を行う。他のモジュールは実施例 11 に対して変更されていない。コーティング方法を実施例 11 と同じように実施し、やはり  $10 \mu\text{m}$  の層が析出された。球冠薄片と断面薄片を透過電子顕微鏡用に作成し、検査した。透過電子顕微鏡写真の結果は、図 9 の暗視野写真として示されている。層の構造は実施例 10 および 11 のものに対応していた。しかし粒度は、層の推移につれて規則的に変化していた。このような粒度変化は、クロムカーバイド線とともに撮影された暗視野写真に「銀河層」44 として観察することができた。粒度が比較的大きい層が「銀河」にそれぞれ相当している。粒度層の周期は陰極足点回転の周期に一致している。

#### 【0048】

部品に対する陰極足点の位置に依存して、析出される層の結晶子サイズが大きくなったり小さくなったりするものと想定される。決定的なパラメータである、コンポーネント表面から陰極足点までの距離、または陰極足点からコンポーネント表面を結んだ直線とターゲット表面に立てた法線との間の角度は、われわれの装置では確認することができなかった。粗い粒子が短い間隔に相当しているのか、それとも長い間隔に相当しているのかも確認できなかった。コーティングされた円板で摩擦係数測定と摩耗率測定を実施した。両方の測定は、焼結された酸化アルミニウムからなる球を用いて行った。0.18の滑り摩擦

係数が計測された。摩耗率は  $2 \times 10^{-18} \text{ m}^3 / \text{Nm}$  であった。

【0049】

本例で行った観察は次のように説明することができる。

従来技術に相当しているような実質的に単相のコンポーネント摩耗防止層、またはカーバイドが組み込まれた炭素基質からなる層は、層厚が比較的大きいと自然に剥がれ落ちてしまう程度の低い機械的特性を有している。

【0050】

マルチレイヤ層は1つの改良ではあるが、依然として凝集力によっては機能しない。良好な摩耗特性のためには、金属の不在および連続する炭素薄層の不在が前提条件となる。実験はクロムと炭素でしか実施していない。しかしながら、類似の挙動および類似の優れた特性は、これ以外のカーバイド形成金属を使っても実現できることは当然である。主要な部分がカーバイド形成金属からなっている合金も、適していると思われる。金属または合金の選択は、コンポーネントの適用条件に即して当業者が決める。カーバイド層に代えて、硫化物、珪化物、硼化物などからなる層も考えられる。その場合、たとえば硫黄、珪素、硼酸がこれらに組み込まれることになる。

【0051】

メタロイドと金属の濃度の周期的な変化は、いくつかのケースにおいては化合物結晶の形成を容易にし、アモルファス層の析出を阻むものとわれわれは考えている。検討したシステムでは、2 nmの周期での変化が良いことが実証されている。高い確率で炭窒化物の形態をとる窒素を、コーティングが実施されるガス雰囲気に加えることも同じく成果が実証されている。低い摩擦係数を確保するために、層の窒素含有率は炭素含有率を上回らないのがよい。

【0052】

層の組成は、その製作のために好ましい同時アーク蒸発の方法の場合、蒸発器電流の比率によって規定される。陰極スパッタリングのような他の方法では、組成を最適化するためにターゲット出力を利用することになる。このとき最善の組成は、ある程度の変動幅のなかにあるのがよい。具体的な事項は、コンポーネントの利用分野やコーティング時のカーバイド形成に依存して決まる。後者は、たとえばクロム・炭素の場合、コーティング温度およびコーティングプロセス中の工作物バイアス電圧によって制御することができる。遊離炭素の存在を抑圧しないために、炭素の20原子%の下限、好ましくは40原子%の下限を下回らないほうがよい。示されているように機械的特性に後から影響を及ぼす炭素基質が形成されるのを回避するために、炭素の85原子%の上限、好ましくは70原子%の上限を同じく超えないのがよい。

【0053】

従来技術に基づく摩耗防護層は一般に薄く、1～3 μmである。われわれの実験が示すところでは、このように薄い層は起伏の先端部のところであまりに急速に磨減してしまうので、コンポーネント摩耗防護には不適當である。従来技術がこのように薄い層を使用している理由は、層が不十分な機械的特性を有しているからである。最後の例が示すように、粒度の周期的な変化は摩耗率に対して格別に好ましく作用する。われわれが見出した反応性同時蒸発の方法は、物理的方法で成分を蒸気相にすることができる化合物からなる、あらゆる材料に適用することができる。この方法は当然ながらカーバイド、金属の硼化物、硫化物、珪化物の析出に適しており、さらには、テルル化物のような異種の化合物もこの方法で適用可能であろう。

【0054】

本発明による方法の1つの主要な特徴は、工作物とコンポーネントが物理的な金属源の蒸気と物理的なメタロイド源の蒸気に同時に、または非常に短い間隔で、曝露されることにある。このことは、両方の物理的な蒸発源が特定の相対間隔で配置されることによって実現され、この間隔は、当然ながら、両方の発生源の表面から、工作物やコンポーネントのコーティングされるべき機能面までの間隔にも左右される。150 mmの最大間隔を上回ってよいのは、設備工学上の別の方策によってこの最大間隔が補償される場合に限られ

る。

【0055】

工作物とコンポーネントが前面から交互に異なる物理的蒸発源に暴露されるように本発明の方法が具体化されているとき、工作物とコンポーネントが主として物理的な蒸発源に暴露される時間は、2～5nmを超えて析出が行われない程度に短く設定されるのがよい。

【0056】

本方法を実施するには陰極アーク式蒸発器の成果が特に実証されている。実験をしたクロム/炭素の組み合わせの実施例では、炭素蒸気を製作するためのマグネトロン陰極スパッタリング装置の同時使用は、層の機械的特性に対してマイナスの作用を及ぼした。逆に、同実施例では窒素を含有する雰囲気の使用は層特性を改善したのに対して、炭素を含有する雰囲気の使用は層特性を低下させた。

【0057】

本発明による装置は、工作物とコンポーネントを1つの物理的な蒸発源から次へと非常に高速で動かすことを可能にする、特別な回転テーブルを有することを特徴としている。このような回転テーブルは、保持部の設計に関して数多くの欠点を有しているので、従来技術では知られていない。本発明による装置の保持部は、一般に、製造および装填に高いコストがかかる。しかしこのことは、そこで製作可能な層の比類のない特性によって補って余りある。

【0058】

コンポーネントのそれぞれの機能面を、かなり迅速な間隔で炭素ターゲット上の陰極足点の近傍へ案内することによって、炭素を含有するコンポーネント摩耗防護層のいっそうの改良が実現された。このことは、炭素を蒸発させるアーク式蒸発器の陰極足点の特別な案内によって実現される。図示している、ただし他を排除するわけではない実施例は、そのために、楕円形の通路を形成する強力な磁界を利用する。楕円形の1つの特別な実施例が円である。回転軸に対して鉛直な振動性運動は、回転運動の軸に対して鉛直に延びるターゲットプレートの対角線に対する、陰極足点43の軌道の投影である。ただし、この振動性運動の時間的周期は、機能面が1つの物理的な蒸発源から次へと動く時間よりもはるかに長いほうがよい。1～6秒の時間がよいことが実証されている。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】円筒状のコーティングチャンバ1を示している。

【図2】設備1の詳細を模式的に示している。

【図3a】通常倍率による明光写真である。電子顕微鏡でみた従来技術に基づくマルチレイヤ層を示している。

【図3b】高解像度で撮影した図3aの部分図である。電子顕微鏡でみた従来技術に基づくマルチレイヤ層を示している。

【図3c】図3bと同じ部分についてクロム元素の分布を示している。電子顕微鏡でみた従来技術に基づくマルチレイヤ層を示している。

【図3d】図3bおよび図3cと同じ部分について炭素元素の分布を示している。電子顕微鏡でみた従来技術に基づくマルチレイヤ層を示している。

【図4】球冠薄片の一部を示す、大きく拡大した光学顕微鏡写真である。

【図5】本発明によるコンポーネント摩耗防護層の電子顕微鏡写真である。

【図6】本発明によるコンポーネント摩耗防護層の球冠薄片の一部を示す大きく拡大した光学顕微鏡写真である。

【図7a】高解像度で示す図5の部分である。

【図7b】図7aと同じ部分についてクロム元素の分布を示している。

【図7c】図7aおよび図7bと同じ部分について炭素元素の分布を示している。

【図8a】円筒陰極のための本発明によるアーク陰極足点の案内の例である。これについては実施例12で説明する。

10

20

30

40

50

【図 8 b】円筒陰極のための本発明によるアーク陰極足点の案内の例である。これについては実施例 1 2 で説明する。

【図 1】

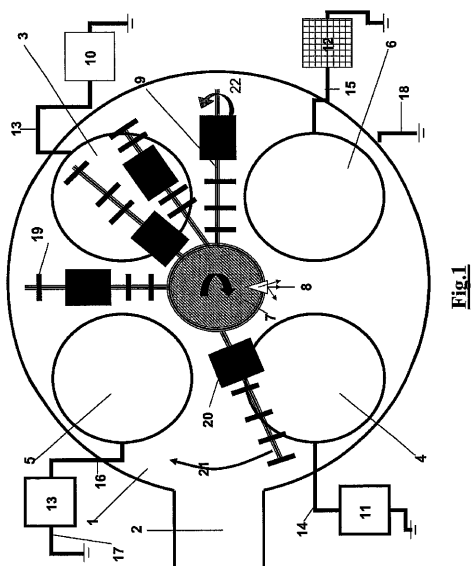


Fig.1

【図 2】

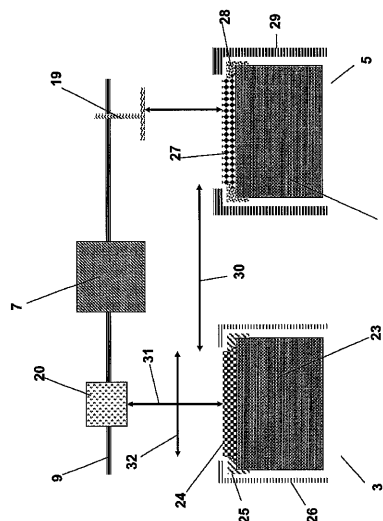
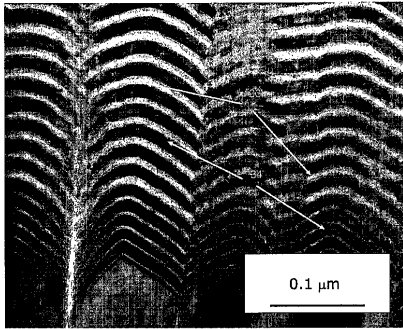
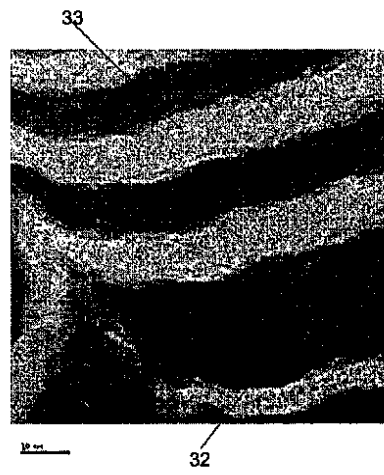


FIG.2

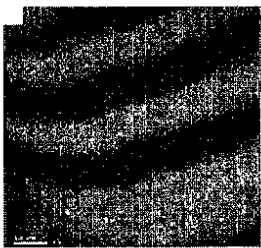
【 図 3 a 】

**Fig.3a**

【 図 3 b 】

**Fig.3b**

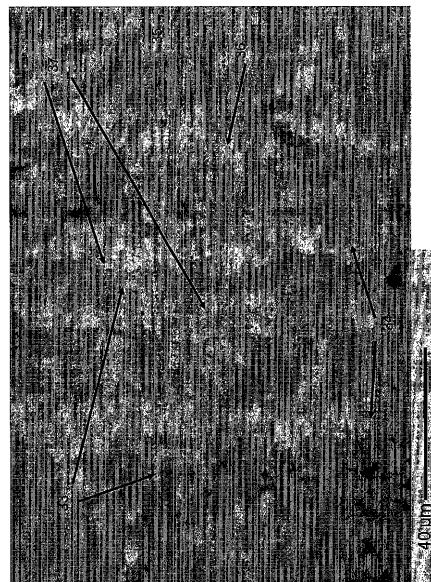
【 図 3 c 】

**Fig.3c**

【 図 3 d 】

**Fig.3d**

【 図 4 】

**Fig.4**

【 図 5 】

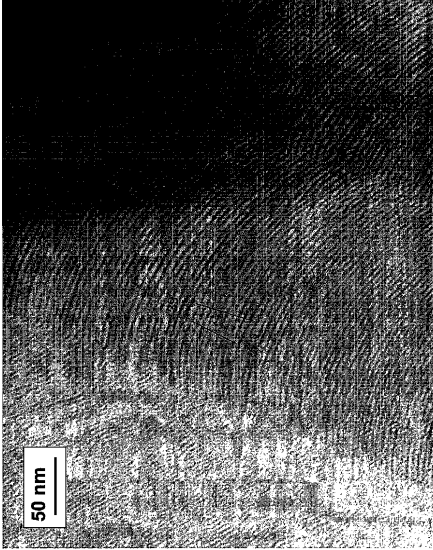


Fig.5

【 図 6 】

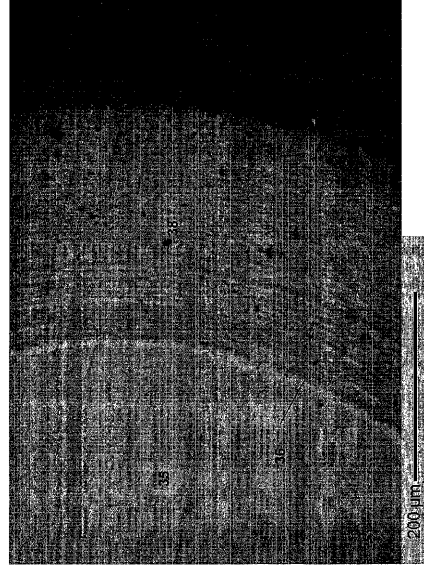


Fig.6

【 図 7 a 】

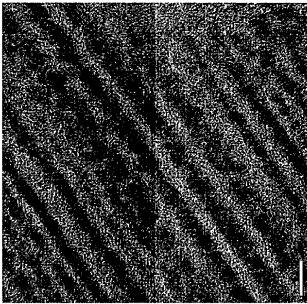


Fig.7a

【 図 7 b 】

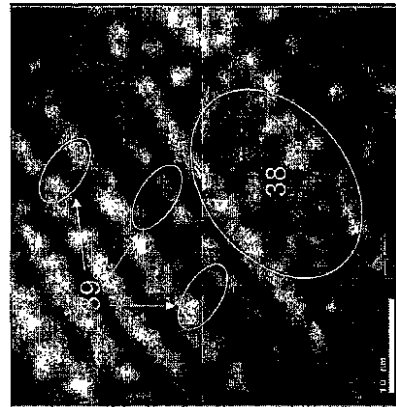
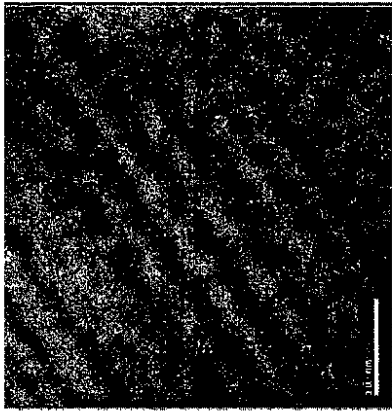
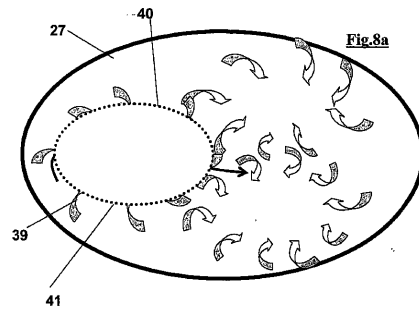


Fig.7b

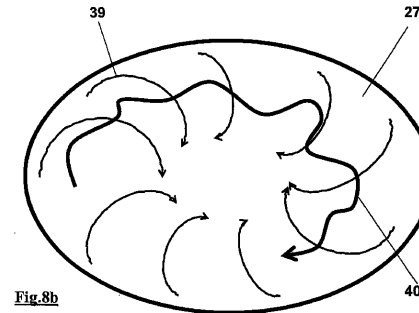
【図 7 c】

**Fig.7c**

【図 8 a】



【図 8 b】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/CH2007/000167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C28/02 C23C30/00 C23C14/06 C23C14/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 082458 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 19 March 2003 (2003-03-19) abstract Thomson Scientific translation paragraphs [0009] - [0012] paragraphs [0020], [0021] paragraphs [0023] - [0033] paragraphs [0035], [0037] paragraph [0046] - paragraph [0052] figure 1	1-22
X	US 2004/144318 A1 (BECK THOMAS [DE] ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29)	1-14
A	the whole document	15-22
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 Juni 2008		Date of mailing of the international search report 13/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ovejero, Elena

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2007/000167

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/027016 A (BIC VIOLEX SA [GR]; PAPACHRISTOS VASSILIS [GR]; KAROUSSIS MICHALIS [GR]) 16 March 2006 (2006-03-16) page 2, line 25 - page 3, line 29 page 4, line 13 - line 30 page 6, line 4 - page 7, line 24 page 9, line 16 - page 10, line 10 example 1 claims 1,2,6-15; figure 1 -----	1-22
X A	EP 1 123 990 A (HAUZER TECHNO COATING EUROP BV [NL]) 16 August 2001 (2001-08-16) page 2, paragraph 11 - page 3, paragraph 19 page 5, paragraph 36 - page 6, paragraph 45 claims 1,2,4-6,8,14,15 -----	8,9, 15-22 1-7
A	WO 2004/061150 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; MECACHROME [FR]; SANCHETTE FREDERI) 22 July 2004 (2004-07-22) claims 1,2,5,7,8,21,22,26,27 -----	1-22
X	US 2005/170162 A1 (YAMAMOTO KENJI [JP] ET AL) 4 August 2005 (2005-08-04) claims 18,19; figures 5-9 -----	15-22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2007/000167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003082458 A	19-03-2003	NONE	
US 2004144318 A1	29-07-2004	WO 02061165 A1 DE 10104611 A1 EP 1360343 A1 JP 2004518026 T	08-08-2002 14-08-2002 12-11-2003 17-06-2004
WO 2006027016 A	16-03-2006	BR PI0419033 A CN 101035925 A EP 1815040 A1 JP 2008512567 T	11-12-2007 12-09-2007 08-08-2007 24-04-2008
EP 1123990 A	16-08-2001	DE 10005612 A1 US 2002182448 A1	16-08-2001 05-12-2002
WO 2004061150 A	22-07-2004	FR 2849449 A1	02-07-2004
US 2005170162 A1	04-08-2005	CN 1651596 A DE 102005004402 A1 KR 20060042924 A US 2007278090 A1	10-08-2005 18-08-2005 15-05-2006 06-12-2007

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2007/000167

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C23C28/02	C23C30/00	C23C14/06 C23C14/22
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2003 082458 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 19. März 2003 (2003-03-19) Zusammenfassung Thomson Scientific translation Absätze [0009] - [0012] Absätze [0020], [0021] Absätze [0023] - [0033] Absätze [0035], [0037] Absatz [0046] - Absatz [0052] Abbildung 1	1-22
X	US 2004/144318 A1 (BECK THOMAS [DE] ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29)	1-14
A	das ganze Dokument	15-22
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. Juni 2008		13/06/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Ovejero, Elena

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2007/000167

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/027016 A (BIC VIOLEX SA [GR]; PAPACHRISTOS VASSILIS [GR]; KAROUSSIS MICHALIS [GR]) 16. März 2006 (2006-03-16) Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 29 Seite 4, Zeile 13 - Zeile 30 Seite 6, Zeile 4 - Seite 7, Zeile 24 Seite 9, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 10 Beispiel 1 Ansprüche 1,2,6-15; Abbildung 1	1-22
X	EP 1 123 990 A (HAUZER TECHNO COATING EUROP BV [NL]) 16. August 2001 (2001-08-16)	8,9, 15-22
A	Seite 2, Absatz 11 - Seite 3, Absatz 19 Seite 5, Absatz 36 - Seite 6, Absatz 45 Ansprüche 1,2,4-6,8,14,15	1-7
A	WO 2004/061150 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; MECACHROME [FR]; SANCHETTE FREDERI) 22. Juli 2004 (2004-07-22) Ansprüche 1,2,5,7,8,21,22,26,27	1-22
X	US 2005/170162 A1 (YAMAMOTO KENJI [JP] ET AL) 4. August 2005 (2005-08-04) Ansprüche 18,19; Abbildungen 5-9	15-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2007/000167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2003082458 A	19-03-2003	KEINE	
US 2004144318 A1	29-07-2004	WO 02061165 A1	08-08-2002
		DE 10104611 A1	14-08-2002
		EP 1360343 A1	12-11-2003
		JP 2004518026 T	17-06-2004
WO 2006027016 A	16-03-2006	BR PI0419033 A	11-12-2007
		CN 101035925 A	12-09-2007
		EP 1815040 A1	08-08-2007
		JP 2008512567 T	24-04-2008
EP 1123990 A	16-08-2001	DE 10005612 A1	16-08-2001
		US 2002182448 A1	05-12-2002
WO 2004061150 A	22-07-2004	FR 2849449 A1	02-07-2004
US 2005170162 A1	04-08-2005	CN 1651596 A	10-08-2005
		DE 102005004402 A1	18-08-2005
		KR 20060042924 A	15-05-2006
		US 2007278090 A1	06-12-2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096781

弁理士 堀井 豊

(74)代理人 100098316

弁理士 野田 久登

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 將行

(74)代理人 100111246

弁理士 荒川 伸夫

(72)発明者 ベルクマン, エーリッヒ

スイス、ツェー・ハー - 4 1 0 4 オーバービル、ウンテルム・シュタレン、7

Fターム(参考) 4K029 AA02 BA07 BA34 BA54 BA55 BA64 BB02 BC02 CA03 CA04

CA05 DB14 DC16 DC39 DD06 FA05 JA02

4K044 AA02 AA03 AA06 BA02 BA18 BC01 BC02 CA13