

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/140989 A1

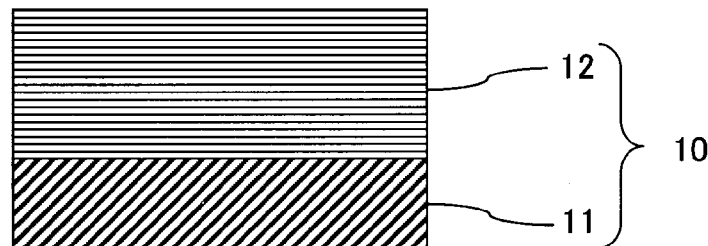
- (51) 国際特許分類:
C23C 14/16 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055493
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-062812 2012 年 3 月 19 日(19.03.2012) JP
- (71) 出願人: シチズンホールディングス株式会社
(CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511
東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo
(JP). シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無
町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高崎 康太郎(TAKAZAKI, Koutarou); 〒
1888511 東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2
号 シチズン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒
1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎
ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RIGID DECORATIVE MEMBER

(54) 発明の名称: 硬質装飾部材

図1



(57) Abstract: Provided is a rigid decorative member having high film hardness, excellent scratch resistance properties and abrasion resistance properties, and excellent color tones of brightness and color saturation. This rigid decorative member is characterized by the formation, upon a substrate, of a reaction compound film of: an alloy of Cr and at least one type of metal selected from Mo, W, Nb, Ta, Ti, Hf, Zr, and V; and a non-metal element selected from at least one or type from among nitrogen, carbon, and oxygen. Provided is the rigid decorative member which has dramatically improved scratch resistance and abrasion resistance, has a high-grade color tone, and whereby a product having brightness and color saturation color tones that can be freely controlled is supplied. This rigid decorative member is configured from a reaction compound film of: an alloy of Cr, being a metal having high adhesion to metal and high brightness but having low hardness, and a metal (Mo, W, Nb, Ta, Ti, Hf, Zr, or V) having high film hardness and corrosion resistance, but having low brightness and adhesion; and a non-metal element such as nitrogen, carbon, or oxygen.

(57) 要約: 膜硬度が高く、耐傷性能、耐摩耗性能に優れ、かつ明度や彩度といった色調が優れた硬質装飾部材を提供する。本発明の硬質装飾部材はCrとMo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr、Vの1種または2種以上から選択される金属との合金と、窒素、炭素、酸素の1種又は2種以上から選ばれる非金属元素との反応化合物膜を基板上に形成することを特徴とする硬質装飾部材。耐傷性、耐摩耗性を著しく向上させ、かつ高級感のある色調を有した硬質装飾部材を提供し、さらに明度や彩度といった色調を自由にコントロールできる製品を供給する。本発明の硬質装飾部材では、金属との密着性や明度は高いが、硬度の低い金属であるCrと、膜硬度や耐食性は高いが、明度や密着性が低い金属 (Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr、V) の合金と窒素、炭素、酸素等の非金属元素との反応化合物膜から構成される。

WO 2013/140989 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：硬質装飾部材

技術分野

[0001] 本発明は、時計の外装部品、眼鏡やアクセサリーなどの装身具、装飾品などの金属色を有する装飾部材及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、耐摩耗性、耐腐蝕性に優れる白色又はステンレス色の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、アクセサリー、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摩耗層上には、高級感のある外観とするために最外層に明度の高い白金被膜を形成していた。例えば、特許文献1では、基材上に下地層を形成し、この表面に乾式メッキ法によりTi炭化物膜を形成し、この表面に乾式メッキ法で形成された白金または白金合金からなる装飾被膜を形成している。しかしながら、最外層である白金層は高価なため薄く成膜する必要がある、その薄い白金層が剥離した場合の色変化を抑制するため、Ti炭化物膜を淡い色に作る必要があった。このため、Ti炭化物膜の硬度は本来のTi炭化物膜に比べ硬度が低く（約40％）、十分な耐傷性を得ることができなかった。

[0003] また、耐傷性を向上させるために、Ti炭化物膜に反応させる炭素量を増やして硬度を増加させると、耐傷性は増加するが色調が暗くなってしまう。また、同様に耐傷性を向上させるために、硬化層であるTi炭化物膜の膜厚を厚くすると、膜応力の増大による膜の剥離や、耐腐食試験において孔食が発生しやすくなるという問題点があり、膜厚を1.0μm以上に成膜することは困難であった。

[0004] さらに、白金系被膜は人の肌に触れると、アレルギーを引き起こすという問題があった。

[0005] そこで、最外層として、白金系被膜にかえて、明度、色調、低スプラッシュ

ュ性が良好で耐傷性を有しかつ高級感を有するM o被膜を使用することが提案されている。しかしながら、M o被膜は耐食性が低いためそのままでは使用できないという問題があった。また明度、色調、低スプラッシュ性が良好でかつ高級感を有するC r被膜を使用することが提案されているが、C r被膜は膜硬度が低く十分な耐傷性を得られないこと、また耐食性が非常に高いことから製造工程における剥離が困難であるという問題があった。

[0006] 一方、最外層として、硬度の高く耐食性を有するN b炭化物膜やT a炭化物膜を使用することも提案されているが、基材との密着性が低く膜厚を厚くできないため耐傷性が低く、明度も低いことから、これらの被膜もそのままでは使用できないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-043959

特許文献2：特開2007-262472

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、耐傷性を著しく向上させることにより、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する硬質装飾部材を提供し、さらに膜硬度、耐傷性能、耐磨耗性能、色調、耐腐食性能を自由にコントロールできる製品を供給することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の硬質装飾部材は下記に記載の構成を採用する。

[0010] (1) 基材及び基材上に積層された、C rと、M o、W、N b、T a、T i、H f、Z r及びVからなる群から選ばれる1種または2種以上との合金と、窒素、炭素、酸素の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単層又は複層の硬質装飾皮膜を含む硬質装飾部材。

(2) 被膜中の非金属元素は、主として窒素からなる上記(1)に記載の硬質装飾部材。

(3) 複層の硬質装飾被膜を含み、複層の硬質装飾被膜が、基板の上に積層された密着層、密着層の上に積層された傾斜密着層、傾斜密着層の上に積層された耐磨耗層、及び耐磨耗層の上に積層された色上げ傾斜層を含み、密着層の非金属元素は低濃度の酸素であり、傾斜密着層、耐磨耗層及び色上げ傾斜層の非金属元素は窒素、炭素、酸素の1種又は2種以上からなり、かつ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板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増加し、色上げ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板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減する上記(1)に記載の硬質装飾部材。

(4) 耐磨耗層の厚さは0.5～4 μm である上記(3)に記載の硬質装飾部材。

(5) Crの比率が20wt%以上である上記(1)～(4)のいずれかに記載の硬質装飾部材。

(6) 硬質装飾部材の外観色が白色またはステンレス色であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の硬質装飾部材。

(7) 少なくとも一部が、(1)～(6)のいずれか1項に記載の硬質装飾部材で構成される外装部品を含む時計。

(8) 反応性スパッタリング法により密着層を形成する工程、反応性スパッタリング法により傾斜密着層を形成する工程、反応性スパッタリング法により耐磨耗層を形成する工程、及び反応性スパッタリング法により色上げ傾斜層を形成する工程のうちの少なくとも1つの工程を含む、(1)～(7)のいずれかに記載の硬質装飾部材の製造方法。

(9) 傾斜密着層を形成する工程及び色上げ傾斜層を形成する工程の反応性スパッタリング法において使用される非金属元素を含む反応ガスの量が時系列的に増加する上記(8)に記載の硬質装飾部材の製造方法。

発明の効果

[0011] 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、かつ高級感のある色調を有した硬質装飾部材を提供し、さらに膜硬度、耐傷性能、耐磨耗性能、色調、耐腐食性能、エッチング性能を自由にコントロール可能な製品を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の硬質装飾部材の構造の一例を示す断面模式図を示す。

[図2]実施例1の硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図3]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の膜硬度の比較を示す。

[図4]装飾部材の耐傷性の比較を示す。

[図5]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の明度の比較を示す。

[図6]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の彩度の比較を示す。

[図7]従来例（特許文献1を参考に作成）の装飾部材110の断面模式図を示す。

[図8]実施例2の硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図9]実施例2の硬質装飾部材の耐傷性の比較を示す。

[図10]実施例3の硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図11]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の膜硬度の比較を示す。

[図12]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の明度の比較を示す。

[図13]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の彩度の比較を示す。

[図14]実施例3の硬質装飾部材の耐傷性の比較を示す。

[図15]実施例4の硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図16]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の膜硬度の比較を示す。

[図17]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の明度の比較を示す。

[図18]窒素ガス量を変化させて作製した合金窒化物膜の彩度の比較を示す。

[図19]実施例4の硬質装飾部材の耐傷性の比較を示す。

[図20]実施例5の硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図21]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の膜硬度の比較を示す。

[図22]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の明度の比較を示す。

[図23]メタンガス量を変化させて作製した合金炭化物膜の彩度の比較を示す。

[図24]実施例5の硬質装飾部材の耐傷性の比較を示す。＜硬質装飾部材＞

[0013] 図1を用いて、本発明の硬質装飾部材の構造を説明する。基材としてSUS316L基材11の表面に、CrMo合金の炭化物からなる耐磨耗層12が形成されている。

[0014] 本発明の硬質装飾部材では合金膜を採用していることにより、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、耐磨耗性能、色調、耐腐食性能を自由にコントロールできるという特徴をもつ。

[0015] 硬質装飾部材10の硬度、明度、彩度は、求める特性に応じて変化させることが可能であり、耐傷性を求める場合は最大硬度を示す炭素含有量で、高い明度を求める場合にはそれに応じた炭素含有量での調整が可能となる。

[0016] このようにして、本発明の硬質装飾部材では、従来技術の問題点を解決している。

[0017] 本発明の硬質装飾部材10は、基材11と、基材11表面に形成された耐磨耗層12から形成される。

＜基材＞

[0018] 上記基材11は、好ましく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、タング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11の形状については限定されない。

＜耐摩耗層＞

[0019] 上記耐摩耗層 12 は、Cr と、Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr 及び V からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上との合金と、窒素、炭素、酸素の 1 種又は 2 種以上の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及び被膜の使用環境によって決定される。また合金中には、上記金属以外に、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Sc などの金属を合金中の割合で合計 5 Wt % 以内含まれていてもよい。

[0020] 耐摩耗層の炭素、窒素またはそれら混合元素の含有量が 0 ~ 70 at m % になっていることが望ましい。

[0021] 耐摩耗層の厚みは、0.2 ~ 4 μ m が望ましい。また、硬度は HV 2000 以上が望ましい。耐傷性能はおおよそ耐摩耗層の膜厚、膜硬度に依存することから、耐傷性、耐摩耗性を向上させるためには膜厚は、0.2 μ m 以上とすることが望ましく、膜硬度はできるだけ高くすることが望ましい。ただし、膜厚が 4 μ m 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になることから、膜厚は 4 μ m 以下とすることが望ましい。

＜製造方法＞

[0022] 本発明の硬質装飾部材を構成する各積層は、スパッタリング法、イオンプレーティング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。

[0023] 本発明の実施形態において、硬質装飾部材 10 は、反応性スパッタリング法によって製造される。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 Ar 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 Ar 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 10 は、ターゲット構成原子と反応性ガスの選択及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。

[0024] 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炭化物膜、窒化物膜、炭窒化物膜、酸窒化物膜、酸炭化物膜、酸窒化炭化物膜等の形成が容易に行える。また、ターゲット構成原子を合金化することにより、合金被膜の形成、合金の炭化物膜、窒化物膜、炭窒化物膜、酸窒化物膜、酸炭化物膜、酸窒化炭化物膜等の形成も可能となる。

[0025] 以上の製造方法によれば、上述したような特性を有する硬質装飾部材を得ることができる。

<時計>

[0026] 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、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。本発明の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。例えば、時計のベゼル、ラグ、ケース、リューズ、プッシュボタン及びバンドなどに上述した硬質装飾部材を用いることができる。

<膜硬度測定方法>

[0027] 膜硬度測定は、微小押込み硬さ試験機（F I S C H E R 製 H 1 0 0）を用いて行った。測定子にはビッカース圧子を使用した。ビッカース圧子を試料

に5 m N荷重で挿入し、10秒間保持した後に除荷を行い、ビッカース圧子の挿入により形成されたくぼみの深さから膜硬度を算出した。

<耐傷性試験方法>

- [0028] 耐傷性試験は次のように実施する。JISに定めるSUS316L基材に装飾膜を施し、アルミナ粒子が均一に分散した磨耗紙を試験サンプルに一定加重で接触させ、一定回数擦ることで傷を発生させる。傷がついた試験サンプルの表面を、キズの方角と垂直方向にスキャンして表面粗さを測定し、二乗平均粗さとして耐傷性の評価とした。傷の発生量が多いほど、傷の深さが深いほど二乗平均粗さの数値が大きくなり、逆に傷の発生量が少ないほど、傷の深さが浅いほど二乗平均粗さの数値が小さくなることから、この耐傷性試験により耐傷性を数値的に評価することができる。

<耐食性試験方法>

- [0029] キャス(CASS)試験は、JIS-H 8502に準拠された試験であり、酢酸酸性の塩化ナトリウム溶液に塩化第二銅を添加した溶液を噴霧した雰囲気中に試料を48時間設置し、装飾膜の剥離及び変色を観察して耐食性を評価する試験である。
- [0030] 人工汗試験は、ISO 12870に準拠された試験であり、塩化ナトリウムと乳酸を混ぜた液(人工汗)を55℃で48時間ばっきさせた雰囲気中に試料を設置し、装飾膜の変色度合いを観察して耐食性を評価する試験である。
- [0031] アルカリ耐性については、30℃の5%水酸化ナトリウム水溶液に試料を24時間浸漬させ、装飾膜の剥離及び変色を観察して耐食性を評価した。
- [0032] 次亜塩素酸耐性については、30℃の1%、3%及び6%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に試料を3時間浸漬させ、装飾膜の剥離及び変色を観察して耐食性を評価した。

<色調測定方法>

- [0033] 装飾部材の色調(明度、彩度)の測定はKONICA MINOLTA製のSpectraMagic NXを用いて行った。光源D65を用いてL*a*b*色度図による各膜のL*a*b*を測定して明度L*、彩度 $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ を測定することによって色調を測定

した。

実施例

[0034] 次に、本発明の実施例を図面に基づいて、具体的に説明する。

[0035] [実施例 1]

実施例 1 において、スパッタリングターゲットとして、Cr 50Wt%Mo 50Wt%の焼結体を使用した。図 2 に示されるように、基材 21 として JIS に規定される SUS 316L 材を用い、105 sccm の流量の Ar ガス及び 30 sccm の流量の使用したスパッタリング法で 1.8 μm の厚さを有する CrMo 合金炭化物膜を基材 21 上に形成し、硬質装飾部材 20 を作製した。

[0036] 図 3 は、メタンガス量を変化させて作製した CrMo 合金炭化物膜の膜硬度を Cr 炭化物膜と Mo 炭化物膜との膜硬度と比較した図である。CrMo 合金炭化物膜は、Cr 炭化物膜と比較し明らかに高い硬度を示し、また Mo 炭化物膜と比較しても見劣りしない高い硬度を示すことがわかる。

[0037] 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、最も高い硬度条件で膜を厚く形成させた方が良い。そのため、膜硬度の観点から言えば Mo 炭化物膜の方が CrMo 合金炭化物膜よりも優れているが、後に述べるように、Mo 炭化物膜では耐食性が十分でないことから外装部品としての性能を維持できないという欠点がある。また Cr 炭化物膜では膜硬度が HV2000 を下回っていることから十分な耐傷性能を期待できない。

[0038] 図 4 は、実施例 1 で作製した装飾部材 20 の耐傷性を、同じ膜厚で形成した Mo 炭化物膜、Cr 炭化物膜、及び硬質膜を施さない SUS 316L 基材、図 7 に示される特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 110（最表層が Pt）と比較した図である。図 4 より膜硬度の高い Mo 炭化物膜の耐傷性が最も高く、また Cr 炭化物膜の耐傷性が最も低いことがわかり、これは明らかに膜硬度に由来する結果である。CrMo 合金炭化物膜は Cr と Mo のそれぞれの特徴を併せ持っていることから、Mo 炭化物膜には及ばないものの Cr 炭

化物膜と比較して明らかに高い耐傷性能を示していることがわかる。

[0039] 図5はC r M o合金炭化物膜において、メタンガス量を変化させて作製した膜の明度を比較した図である。C r M o合金炭化物膜はM o炭化物膜と比較し明らかに高い明度を示し、またC r炭化物膜と比較しても見劣りしない高い明度を示すことがわかる。

[0040] 高級感のある装飾品には高い明度が求められる。その為、明度の観点から言えば、C r炭化物膜でメタンガス量が少ない領域が最も優れているといえる。しかしながら図3からわかるように、その領域でのC r炭化物膜の硬度は低く、十分な耐傷性を得られない。C rとM oを合金化させることで高い明度を維持しつつ、かつ高い硬度を持った装飾部材が得られることがわかる。

[0041] 図6はC r M o合金炭化膜において、メタンガス量を変化させて作製した膜の彩度(C*)を比較した図である。C r M o合金炭化物膜の彩度は、C r炭化物膜とM o炭化物膜のほぼ中間値を示した。C r M o硬質装飾部材20の外観色が：L*：82.16、a*：0.57、b*：1.69であることから、S U S 3 1 6 L基材の外観色、L*：85.1、a*：0.38、b*：2.34と比較しほぼ同色であることがわかる。

[0042] 表1には、C rとM oの合金比率に対する炭化物膜、窒化物膜、炭窒化物膜の硬度、耐食性及びこれらの総合評価を示した。表1に見られるように、合金比率に応じて最大硬度、耐食性が変化しているのがわかり、合金比率によってそれらを自由に調整することが可能である。M o比率を高くすると膜硬度が上がり耐傷性に有利であるが、M oの比率が100wt%である、あるいはM o比率が高い場合にはキャス(C A S S)試験での耐食性が悪く、装飾部材として適用することはできない。また、C r比率が高い場合は、明度、耐食性が高いが、膜硬度が低いことから耐傷性が悪くなり、装飾部材として適用することはできない。C rとM oを合金化させることで膜硬度、明度、耐食性、密着性といったそれぞれの欠点を補うことが可能となる。色感、耐傷性、耐食性のバランスに優れる硬質装飾部材を得るには、C r比率は

20wt%以上が望ましく、30wt%以上がより望ましい。

[0043] [表1]

表 1

Mo 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	炭化膜	窒化膜	炭窒 化膜 (50:50)	耐食性			次亜塩素酸耐性			総合評価
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人口汗 48h	アルカリ	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2120	2187	2357	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2287	2245		○	○	○	○	○	○	○
80	20	2387	2298		○	○	○	○	△	×	△
100	0	2485	2351	2503	×	○	○	△	×	×	×

[0044] [実施例 2]

実施例 2 において、スパッタリングターゲットとして、実施例 1 と同様に Cr50Wt%Mo50Wt%の焼結体を使用した。図 8 に示されるように、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 CrMo 合金の低級酸化物からなる密着層 32 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メタンガスを傾斜的に増加させることによって、CrMo 合金炭化物膜の傾斜密着層 33 を 0.2 μ m 形成した。その後 CrMo 合金炭化物膜からなる薄膜耐磨耗層 34 を 2.0 μ m 形成した。その後メタンガスを傾斜的に減少させることによって、CrMo 合金炭化物膜の色上げ傾斜層 35 を 0.1 μ m 形成して硬質装飾部材 30 を作製した。この実施例 2 で得られる硬質装飾部材 30 の外観色は、L*a*b 色空間表示により、L* : 83.74、a* : 0.37、b* : 0.51 であり、SUS316L 基材 21 の外観色、L* : 85.1、a* : 0.38、b* : 2.34 とほぼ同色であった。

[0045] 硬質装飾部材 30 のメタンガス導入量に対する硬度、明度、彩度の変化は、実施例 1 で示した図 3、図 5、図 6 と同様である。膜硬度はメタンガス導入量に従いあるピークを持ち、明度はメタンガスの導入量に従い緩やかに低下した。硬質装飾部材 30 の密着層 32 として、図 3 のメタンガス導入量 0

s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入し、C r M o低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層32としてC r M o低級酸化物を用いることによって、C r M o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33は、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、図3のメタンガス導入量を0 s c c mから最大硬度を示す40 s c c mまで傾斜的に増加させることによってC r M o合金炭化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層34として、最大硬度を示すメタンガス導入量40 s c c mの条件でC r M o合金炭化物膜を2.0 μ m形成した。色上げ傾斜層35として、図3の最大硬度を示すメタンガス導入量40 s c c mから0 s c c mまで傾斜的に減少させたC r M o合金炭化物膜を0.1 μ m形成した。

[0046] 実施例2の硬質装飾部材30における傾斜密着層33によって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や剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐摩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。

[0047] 実施例2の硬質装飾部材30における色上げ傾斜層35では、炭素含有量を傾斜的に減少させることにより、図5、図6に見られるようにL a b色空間表示でL *の上昇とC *の低下とを傾斜的に行うことができ、硬質装飾部材30の外観色を基材であるS U S 3 1 6 L材に近づけることができる。さらに、色上げ傾斜層35は、耐磨耗層34との密着性が高い。したがって、色上げ傾斜層35は、傷が目立ちにくいという効果に寄与し、傷が入っても剥離しにくい。

[0048] 図9は実施例2の硬質装飾部材30における耐傷性能を測定した図である。図7に示される特許文献1に基づいて作製した装飾部材110（最表層が

P t)、本発明に係わる実施例2の硬質装飾部材30、硬質膜を形成していないSUS316L基材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果を比較として図9に示す。本発明の実施例2の硬質装飾部材30は、硬質膜を形成していないSUS316L基材及び特許文献1に基づいて作製した装飾部材110に対して、はるかに良い耐傷性能を有することが図9により確認された。

[0049] 実施例2のような膜構造を用いることで、膜応力が傾斜的に上昇するまたは下降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や剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐摩耗性が向上すると共に、色上げ傾斜層の存在によりLab色空間表示で明度の上昇が傾斜的に行われることから、より高級感のある装飾部材を提供できる。

[0050] [実施例3]

実施例3において、スパッタリングターゲットとして、Cr50wt%Nb50wt%の焼結体を使用した。図10に示されるように、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CrNb合金の低級酸化物からなる密着層42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ることによって、CrNb合金窒化物膜の傾斜密着層43を0.2 μ m形成した。その後CrNb合金窒化物膜からなる薄膜耐摩耗層44を1.8 μ m形成した。その後窒素ガスを傾斜的に減少させることによって、CrNb合金窒化物膜の色上げ傾斜層45を0.1 μ m形成して硬質装飾部材40を作製した。

[0051] 実施例3で得られる硬質装飾部材40のLab色空間表示による外観色は、L*:83.37、a*:0.05、b*:0.61であり、SUS316L基材41の外観色、L*:85.1、a*:0.38、b*:2.34とほぼ同色である。

[0052] 図11は、Arガス量105sccm一定のもと、導入窒素ガス量を変化させた場合の実施例3の硬質装飾部材40の硬度変化を、Cr窒化物膜、Nb窒化物膜の硬度変化と比較して示した図である。硬質装飾部材40の硬度

変化はピークを持ち、硬質装飾部材40は、窒素ガス量30 s c c mの条件で最大硬度を示した。C r N b合金窒化物膜はC r窒化物膜と比較し明らかに高い硬度を示し、またN b窒化物膜と比較しても見劣りしない高い硬度を示す。

[0053] 図12は導入窒素ガス量を変化させた場合のC r N b合金窒化物膜の明度変化をC r窒化物膜、N b窒化物膜のそれと比較して示した図である。C r N b合金窒化物膜は、N b窒化物膜と比較し明らかに高い明度を示し、またC r窒化物膜と比較しても見劣りしない高い明度を示す。

[0054] 高級感のある装飾品には高い明度が求められる。その為、明度の観点から言えば、C r窒化物膜で窒素ガス量の少ない領域が最も優れているといえる。しかしながら図11からわかるように、その領域でのC r窒化物膜の硬度は低く、十分な耐傷性を得られない。C rとN bを合金化させることで高い明度を維持しつつ、かつ高い硬度を持った装飾部材が得られる。

[0055] 図13は導入窒素ガス量を変化させた場合のC r N b合金窒化物膜の彩度変化をC r窒化物膜、N b窒化物膜の彩度変化と比較して示した図である。C r N b合金窒化物膜の彩度は、低窒素ガス領域でC r窒化物膜とN b窒化物膜よりも低く、高窒素ガス領域でC r窒化物膜とN b窒化物膜よりも高い。白色の場合、彩度(C*)は0に近いことから、C r N b合金窒化物膜は特に低窒素ガス領域でより白色に近い色を示すことが分かる。

[0056] 実施例3の硬質装飾部材40の密着層42として、図11の窒素ガス導入量0 s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入することによって、C r N b低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層42としてC r N b低級酸化物を用いることによって、密着層42の基材との密着性がC r N b合金膜よりも高くなり、密着層42の耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層43として、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、図11の窒素ガス導入量を0 s c c mから最大硬度を示す30 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、C r N b合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層44として、最大硬度を示す窒素ガス導入量30 s c c mの条件でC r N b合金窒

化物膜を $1.8\mu\text{m}$ 形成した。色上げ傾斜層45として、図11の最大硬度を示す窒素ガス導入量 30 sccm から 0 sccm まで窒素ガス導入量を傾斜的に減少させることによってCrNb合金窒化物膜を $0.1\mu\text{m}$ 形成した。

[0057] 実施例3の硬質装飾部材40における傾斜密着層43によって、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及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐摩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おおよそ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。

[0058] 実施例3の硬質装飾部材40における色上げ傾斜層45は、窒素含有量を傾斜的に減少させることにより、図12、図13に見られるようにLab色空間表示でL*の上昇とC*の低下とを傾斜的に行うことができ、硬質装飾部材40の外観色を基材であるSUS316L材に近づけることができる。色上げ傾斜層45は耐磨耗層44との密着性が高い。したがって、色上げ傾斜層45は、傷が目立ちにくいという効果に寄与し、傷が入っても剥離しない。

[0059] 図14は、実施例3の硬質装飾部材40における耐傷性能を測定した結果を示す図である。図7に示される特許文献1に基づいて作製した装飾部材110、本発明に係わる実施例3の硬質装飾部材40、硬質膜を形成していないSUS316L基材の耐傷性（二乗平均粗さ）を測定した結果を比較として図14に示す。本発明の実施例3の硬質装飾部材40は、硬質膜を形成していないSUS316L基材及び特許文献1に基づいて作製した装飾部材110と比較して、はるかに良い耐傷性能を有することが図14より確認された。

[0060] 表2には、CrとNbの合金比率に対する炭化物膜、窒化物膜、炭窒化物膜の硬度、耐食性能及びこれらの総合評価を示した。表2に見られるように、合金比率に応じて最大硬度、耐食性能が変化し、合金比率によってそれらの特性を自由に調整することが可能である。Cr比率を高くすると、明度が上がり、基材との密着性も向上し厚膜の形成が可能となることは耐傷性に有利であるが、Crの比率が100wt%である場合には膜硬度が低いことから、高い耐傷性能が得られない。またNb比率が高い場合に膜硬度が高くなることは耐傷性に有利であるが、Nb比率が高い場合は明度が低く、またNbの比率が100wt%である場合は耐アルカリ性、耐次亜塩素酸性が悪いことから、Nb比率が高い膜を装飾部材に適用することはできない。さらにNbの比率が100wt%である場合は、膜の基材との密着性が悪く、厚膜を形成することができない。CrとNbを合金化させることで膜硬度、明度、耐食性、密着性といったそれぞれの欠点を補うことが可能となる。色感、耐傷性、耐腐蝕性のバランスに優れる硬質装飾部材を得るには、Cr比率は20wt%以上が望ましく、30wt%以上がより望ましい。

[0061] [表2]

表2

Nb 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	炭化膜	窒化膜	炭窒 化膜 (50:50)	耐食性			次亜塩素酸耐性			総合評価
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人口汗 48h	アルカリ	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2513	2452	2596	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2710	2617		○	○	○	○	○	○	○
80	20	2897	2763		○	○	○	○	○	△	△
100	0	3151	2980	3211	○	○	△	○	△	×	×

[0062] [実施例4]

実施例4において、スパッタリングターゲットとして、Cr50wt%W50wt%の焼結体を使用した。図15において、基材51としてJIS2種のTi基材を用い、基材51上にスパッタリング法でCrW合金の低級酸化物から

なる密着層 52 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ることによって CrW 合金窒化物膜の傾斜密着層 53 を $0.2\ \mu\text{m}$ 形成した。その後 CrW 合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層 54 を $1.8\ \mu\text{m}$ 形成した。その後窒素ガスを傾斜的に減少させることによって CrW 合金窒化物膜の色上げ傾斜層 55 を $0.15\ \mu\text{m}$ 形成して硬質装飾部材 50 を作製した。

[0063] 実施例 4 で得られる硬質装飾部材 50 の外観色は、L a b 色空間表示により、 $L^* : 83.42$ 、 $a^* : 0.1$ 、 $b^* : 0.64$ であり、SUS316L 基材 41 の外観色、 $L^* : 85.1$ 、 $a^* : 0.38$ 、 $b^* : 2.34$ とほぼ同色である。

[0064] 図 16 は実施例 4 の硬質装飾部材 50 において、Ar ガス量 $105\ \text{sccm}$ 一定のもと、導入窒素ガス量を変化させた場合の硬度変化を Cr 窒化物膜、W 窒化物膜の硬度変化を比較して示した図である。膜硬度は窒素ガス導入量に従い増加し、窒素ガス量 $50\ \text{sccm}$ の条件で最大硬度を示した。CrW 合金窒化物膜は Cr 窒化物膜と比較し明らかに高い硬度を示し、また W 窒化物膜と比較しても見劣りしない高い硬度を示す。

[0065] 図 17 は導入窒素ガス量を変化させた場合の明度変化を Cr 窒化物膜、W 窒化物膜の明度変化と比較して示した図である。CrW 合金窒化物膜は、W 窒化物膜と比較し明らかに高い明度を示し、また高窒素ガス領域においては Cr 窒化物膜よりも高い明度を示す。

[0066] 高級感のある装飾品には高い明度が求められる。その為、明度の観点から言えば、Cr の比率が $100\ \text{wt}\%$ であり、窒素ガス量が少ない領域が最も優れているといえる。しかしながら図 17 からわかるように、その領域での Cr 窒化物膜の硬度は低く、十分な耐傷性を得られない。Cr と W を合金化させることで高い明度を維持しつつ、かつ高い硬度を持った装飾部材が得られる。

[0067] 図 18 は導入窒素ガス量を変化させた場合の彩度変化を、Cr 窒化物膜、W 窒化物膜の彩度変化と比較して示した図である。CrW 合金窒化物膜の彩

度は、Cr窒化物膜とW窒化物膜の彩度よりも低い値を示した。白色の場合、彩度(C*)は0に近いことから、CrW合金窒化物膜は特に低窒素ガス領域でより白色に近い色を示すことがわかる。

[0068] 実施例4の硬質装飾部材50の密着層52として、図16の窒素ガス導入量0 s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入することによって、CrW低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層52としてCrW低級酸化物を用いることで、CrW合金膜よりも膜の基材との密着性が高くなり、これにより耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層53として、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、図16の窒素ガス導入量を0 s c c mから最大硬度を示す50 s c c mまで傾斜的に増加させることによってCrW合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層54として、最大硬度を示す窒素ガス導入量50 s c c mの条件でCrW合金窒化物膜を1.8 μ m形成した。色上げ傾斜層55として、図16の最大硬度を示す窒素ガス導入量50 s c c mから10 s c c mまで傾斜的に減少させることによって、CrW合金窒化物膜を0.15 μ m形成した。

[0069] 実施例4の硬質装飾部材50における傾斜密着層53により、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及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐摩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、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おおよそ決定されることから、基材との密着性を向上させることにより耐傷性を向上させることができる。

[0070] 実施例4の硬質装飾部材50における色上げ傾斜層55は、窒素含有量を傾斜的に減少させることにより、図17、図18に見られるようにL a b色空間表示でL*の上昇とC*の低下を傾斜的に行うことができ、硬質装飾部材50の外観色を基材であるS U S 3 1 6 L材に近づけることができる。色

上げ傾斜層 5 5 は耐磨耗層 5 4 との密着性が高い。したがって、色上げ傾斜層 5 5 は、傷が目立ちにくいという効果に寄与し、傷が入っても剥離しにくい。

[0071] 図 1 9 は実施例 4 の硬質装飾部材 5 0 における耐傷性能を測定した結果を示す図である。図 7 に示される特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 1 1 0（最表層が P t）、本発明に係わる実施例 4 の硬質装飾部材 5 0、硬質膜を形成していない S U S 3 1 6 L 基材の耐傷性（二乗平均粗さ）を測定した結果を比較として示す。図 1 9 から、本発明の実施例 4 の硬質装飾部材 5 0 は、硬質膜を形成していない S U S 3 1 6 L 基材及び特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 1 1 0 に対して、はるかに良い耐傷性能を有することが確認された。

[0072] 表 3 には、C r と W の合金比率に対する炭化物膜、窒化物膜、炭窒化物膜の硬度、耐食性能及び総合評価を示した。表 3 に見られるように、合金比率に応じて最大硬度、耐食性能が変化し、合金比率によってそれらを自由に調整することが可能である。C r 比率を高くすると明度が上がり、基材との密着性も向上し厚膜が可能となることは耐傷性に有利であるが、C r の比率が 1 0 0 w t % である場合には膜硬度が低く、高い耐傷性能が得られない。また W 比率が高い場合は、膜硬度が高くなり耐傷性に有利であるが、明度が低く、また次亜塩素酸耐性が悪いことから装飾部材に適用することはできない。さらに W の比率が 1 0 0 w t % である場合は、膜応力が高いため基材との密着性が悪く厚膜を形成することができない。C r と W を合金化させることで膜硬度、明度、耐食性、密着性といったそれぞれの欠点を補うことが可能となる。色感、耐傷性、耐腐蝕性のバランスに優れる硬質装飾部材を得るには、C r 比率は 2 0 w t % 以上が望ましく、3 0 w t % 以上がより望ましい。

[0073]

[表3]

表 3

W 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	炭化膜	窒化膜	炭窒 化膜 (50:50)	耐食性			次亜塩素酸耐性			総合評価
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人口汗 48h	アルカリ	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2544	2532	2601	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2777	2727	2698	○	○	○	○	○	○	○
80	20	2989	2777	2814	○	○	○	○	○	△	△
100	0	3174	2863		○	○	△	○	△	×	×

[0074] [実施例 5]

実施例 5 において、図 20 において、スパッタリングターゲットとして、Cr 40wt% Ti 60wt% の焼結体を使用した。基材 61 として JIS 2 種の Ti 基材を用い、基材 61 上にスパッタリング法で Cr Ti 合金の低級酸化物からなる密着層 62 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メタンガスを傾斜的に増加させることによって、Cr Ti 合金炭化物膜の傾斜密着層 63 を 0.2 μ m 形成した。その後 Cr Ti 合金炭化物膜からなる薄膜耐磨耗層 64 を 1.7 μ m 形成した。その後メタンガスを傾斜的に減少させることによって、Cr Ti 合金炭化物膜の色上げ傾斜層 65 を 0.1 μ m 形成して硬質装飾部材 60 を作製した。

[0075] 実施例 5 で得られる硬質装飾部材 60 の Lab 色空間表示による外観色は、L* : 82.34、a* : 0.97、b* : 0.77 であり、SUS 316L 基材 41 の外観色、L* : 85.1、a* : 0.38、b* : 2.34 とほぼ同色である。

[0076] 図 21 は実施例 5 の硬質装飾部材 60 において、Ar ガス量 105 sccm 一定のもと、導入メタンガス量を変化させた場合の硬度変化を、Cr 炭化物膜、Ti 炭化物膜の硬度変化と比較した図を示している。硬度変化は硬度ピークを有し、Ti 炭化物膜の硬度変化は、メタンガス量 25 sccm の条件で最大硬度を示した。Cr Ti 合金炭化物膜は、Cr 炭化物膜と比較し高

メタンガス領域において明らかに高い硬度を示した。

[0077] 図22は導入メタンガス量を変化させた場合の明度変化を、Cr炭化物膜、Ti炭化物膜の明度変化とを比較して示した図である。CrTi合金炭化物膜の明度は、Cr炭化物膜の明度とTi炭化物膜の明度とのおよそ中間値を示し、Ti炭化物膜と比較し明らかに高い。

[0078] 高級感のある装飾品には高い明度が求められる。その為明度の観点から言えば、Crの比率が100wt%でメタンガス量が少ない領域が最も優れているといえる。しかしながら図21からわかるように、その領域でのCr炭化物膜の硬度は低く、十分な耐傷性を得られない。CrとTiを合金化させることで、高い明度を維持しつつ、かつ高い硬度を持った装飾部材が得られる。

[0079] 図23は導入メタンガス量を変化させた場合の彩度変化を、Cr炭化物膜、Ti炭化物膜の彩度変化と比較して示した図である。CrTi合金炭化物膜の彩度は、Cr炭化物膜の彩度とTi炭化物膜の彩度とのおよそ中間値を示し、メタンガスが10sccmの条件で最も低い値を示した。白色の場合、彩度(C*)は0に近いことから、CrTi合金炭化物膜は特に低メタンガス領域でより白色に近い色を示す。

[0080] 実施例5の硬質装飾部材60の密着層62として、図21のメタンガス導入量0sccmの条件で、酸素ガスを5sccm導入することによって、CrTi低級炭化物膜を0.1 μ m形成した。密着層62としてCrTi低級炭化物を用いることによって、CrTi合金膜よりも基材との密着性を高くし、耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層63として、酸素ガスを3sccm導入しながら、図21のメタンガス導入量を0sccmから最大硬度を示す25sccmまで傾斜的に増加させることによって、CrTi合金炭化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層64として、最大硬度を示すメタンガス導入量25sccmの条件でCrTi合金炭化物膜を1.7 μ m形成した。色上げ傾斜層65として、図21の最大硬度を示すメタンガス導入量25sccmから0sccmまで傾斜的に減少させることによってCrTi

i 合金炭化物膜を $0.1 \mu\text{m}$ 形成した。

[0081] 実施例 5 の硬質装飾部材 60 における傾斜密着層 63 によって、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及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性及び耐摩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。耐傷性は耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚及び基材との密着度の積によっておおよそ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。

[0082] 実施例 5 の硬質装飾部材 60 における色上げ傾斜層 65 は、炭素含有量を傾斜的に減少させることにより、図 22、図 23 に見られるように Lab 色空間表示で L^* の上昇と C^* の低下とを傾斜的に行うことができ、硬質装飾部材 60 の外観色を基材である SUS316L 材に近づけることができる。色上げ傾斜層 65 は耐磨耗層 64 との密着性が高い。したがって、色上げ傾斜層 65 は、傷が目立ちにくいという効果に寄与し、傷が入っても剥離しにくい。

[0083] 図 24 は、実施例 5 の硬質装飾部材 60 における耐傷性能を測定した結果を示す図である。比較として図 7 に示される特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 110（最表層 Pt）、本発明に係わる実施例 5 の硬質装飾部材 60、硬質膜を形成していない SUS316L 基材の耐傷性（二乗平均粗さ）を測定した結果を示す。図 24 から、本発明の実施例 5 の硬質装飾部材 60 は、硬質膜を形成していない SUS316L 基材及び特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 110 と比較しても、はるかに耐傷性能が良いことが確認された。

[0084] 表 4 には、Cr と Ti の合金比率に対する炭化物膜の硬度、耐食性能及び総合評価を示した。Ti や Hf、Zr といった 4A 族は、窒化物膜を形成すると金色を呈することから、4A 族を合金化させる場合には炭化物膜に限定

される。表4に見られるように、合金比率に応じて最大硬度、耐食性能が変化しており、合金比率によってそれらを自由に調整することが可能である。C r比率を高くすると明度が上がる。C r比率を高くすると、基材との密着性も向上し厚膜が可能となることは耐傷性に有利であるが、C rの比率が100wt%である場合には膜硬度が低く、高い耐傷性能が得られない。またT i比率が高い場合は、膜硬度が高いことは耐傷性に有利であるが、明度が低く、またT iの比率が100wt%である場合は、膜応力が高いため基材との密着性が悪く厚膜を形成することができない。C rとT iを合金化させることで膜硬度、明度、耐食性、密着性といったそれぞれの欠点を補うことが可能となる。色感、耐傷性、耐腐蝕性のバランスに優れる硬質装飾部材を得るには、C r比率は20wt%以上が望ましい。

[0085] [表4]

表4

Ti 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	炭化膜	耐食性			次亜塩素酸耐性			総合評価
		最大 硬度	CASS 48h	人口汗 48h	アルカリ	1%	3%	6%	
0	100	1746	○	○	○	○	○	○	×
60	40	2199	○	○	○	○	○	○	○
80	20	2544	○	○	○	○	○	○	○
100	0	2612	○	○	△	○	○	○	×

産業上の利用可能性

[0086] 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、かつ高級感のある色調を有した硬質装飾部材を提供し、さらに膜硬度、耐傷性能、耐磨耗性能、色調、耐腐食性能を自由にコントロール可能な製品を提供できるため、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0087] 10 本発明の実施態様の硬質装飾部材
 11 基材
 12 耐磨耗層

- 1 1 0 従来例（特許文献 1 に基づいて作製）の装飾部材
- 1 1 1 基材
- 1 1 2 密着層
- 1 1 3 耐摩耗層
- 1 1 4 P t 層
- 2 0 実施例 1 の硬質装飾部材
- 2 1 S U S 3 1 6 L 基材
- 2 2 C r M o 合金耐摩耗層
- 3 0 実施例 2 の硬質装飾部材
- 3 1 S U S 3 1 6 L 基材
- 3 2 C r M o 合金低級酸化物膜密着層
- 3 3 C r M o 合金酸炭化物膜傾斜密着層
- 3 4 C r M o 合金炭化物膜耐摩耗層
- 3 5 C r M o 合金炭化物膜色上げ傾斜層
- 4 0 実施例 3 の硬質装飾部材
- 4 1 S U S 3 1 6 L 基材
- 4 2 C r N b 合金低級酸化物膜密着層
- 4 3 C r N b 合金酸窒化物膜傾斜密着層
- 4 4 C r N b 合金窒化物膜耐摩耗層
- 4 5 C r N b 合金窒化物膜色上げ傾斜層
- 5 0 実施例 4 の硬質装飾部材
- 5 1 T i 基材
- 5 2 C r W 合金低級酸化物膜密着層
- 5 3 C r W 合金酸窒化物膜傾斜密着層
- 5 4 C r W 合金窒化物膜耐摩耗層
- 5 5 C r W 合金窒化物膜色上げ傾斜層
- 6 0 実施例 5 の硬質装飾部材
- 6 1 T i 基材

- 6 2 C r T i 合金低級酸化物膜密着層
- 6 3 C r T i 合金酸炭化物膜傾斜密着層
- 6 4 C r T i 合金炭化物膜耐磨耗層
- 6 5 C r T i 合金炭化物膜色上げ傾斜層

請求の範囲

- [請求項1] 基材、及び
- 前記基材上に積層された、C rと、M o、W、N b、T a、T i、H f、Z r及びVからなる群から選ばれる1種または2種以上との合金と、窒素、炭素、酸素の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単層又は複層の硬質装飾皮膜を含む硬質装飾部材。
- [請求項2] 前記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請求項1に記載の硬質装飾部材。
- [請求項3] 前記複層の前記硬質装飾被膜を含み、
- 前記複層の前記硬質装飾被膜が、前記基板の上に積層された密着層、前記密着層の上に積層された傾斜密着層、前記傾斜密着層の上に積層された耐磨耗層、及び前記耐磨耗層の上に積層された色上げ傾斜層を含み、
- 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色上げ傾斜層の非金属元素は窒素、炭素、酸素の1種又は2種以上からなり、
- 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板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増加し、
- 前記色上げ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板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減する請求項1に記載の硬質装飾部材。
- [請求項4] 前記耐磨耗層の厚さは0.5～4 μ mである請求項3に記載の硬質装飾部材。
- [請求項5] 前記C rの比率が20wt%以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の硬質装飾部材。
- [請求項6] 前記硬質装飾部材の外観色が白色またはステンレス色である請求項1～5のいずれか1項に記載の硬質装飾部材。
- [請求項7] 少なくとも一部が、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬質装飾

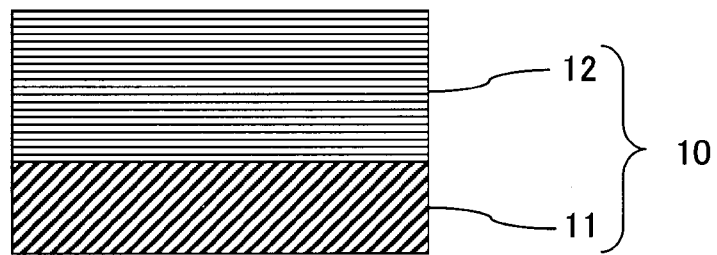
部材で構成される外装部品を含む時計。

[請求項8] 反応性スパッタリング法により前記密着層を形成する工程、
 反応性スパッタリング法により前記傾斜密着層を形成する工程、
 反応スパッタリング法により前記耐磨耗層を形成する工程、及び
 反応スパッタリング法により前記色上げ傾斜層を形成する工程のう
ちの少なくとも1つの工程を含む、請求項1～7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9] 前記傾斜密着層を形成する工程及び前記色上げ傾斜層を形成する工
程の反応性スパッタリング法において使用される、前記非金属元素を
含む反応ガスの量は時系列的に増加又は減少する請求項8に記載の硬
質装飾部材の製造方法。

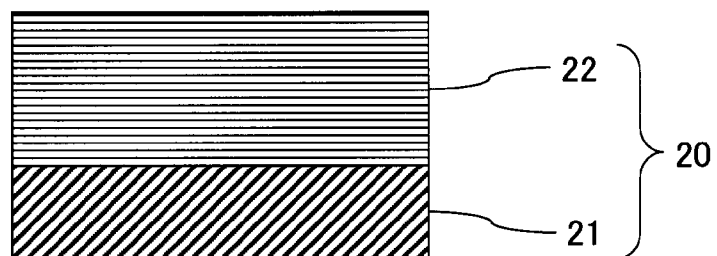
[図1]

図1



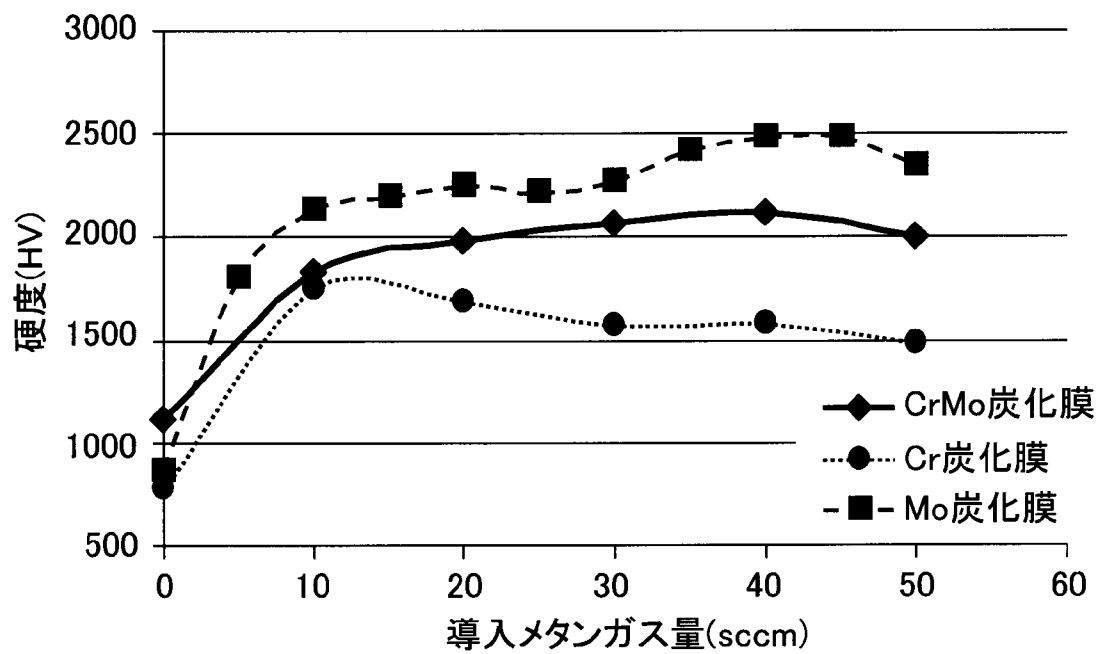
[図2]

図2



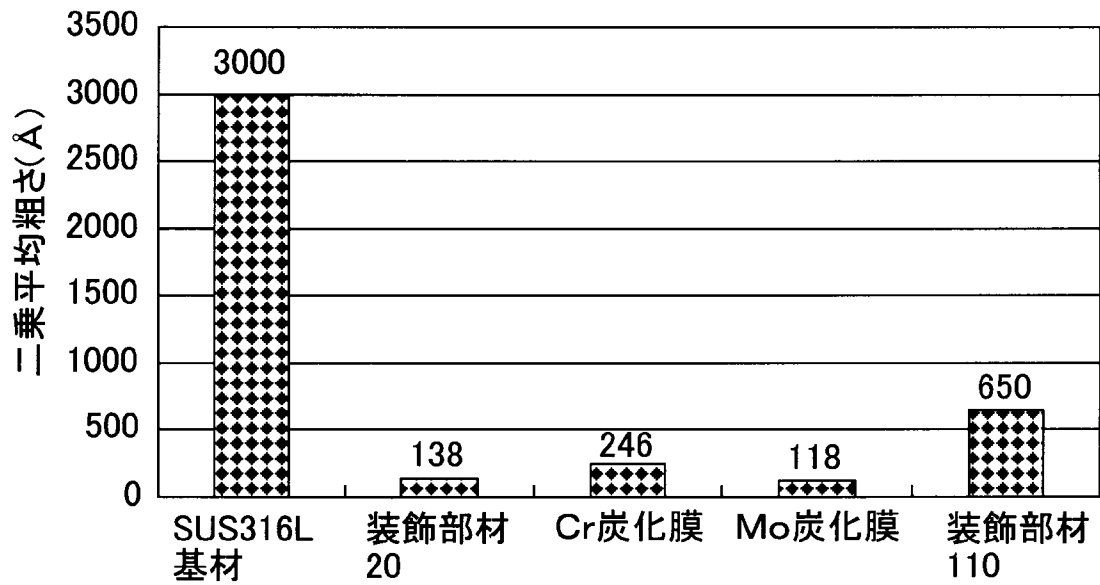
[図3]

図3



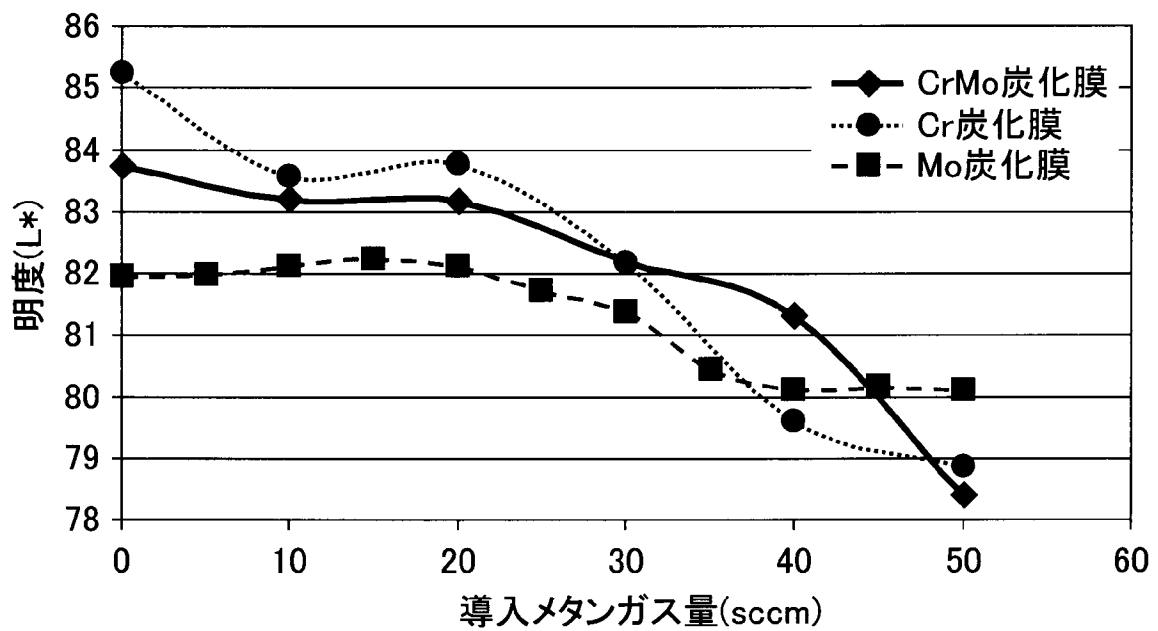
[図4]

図4



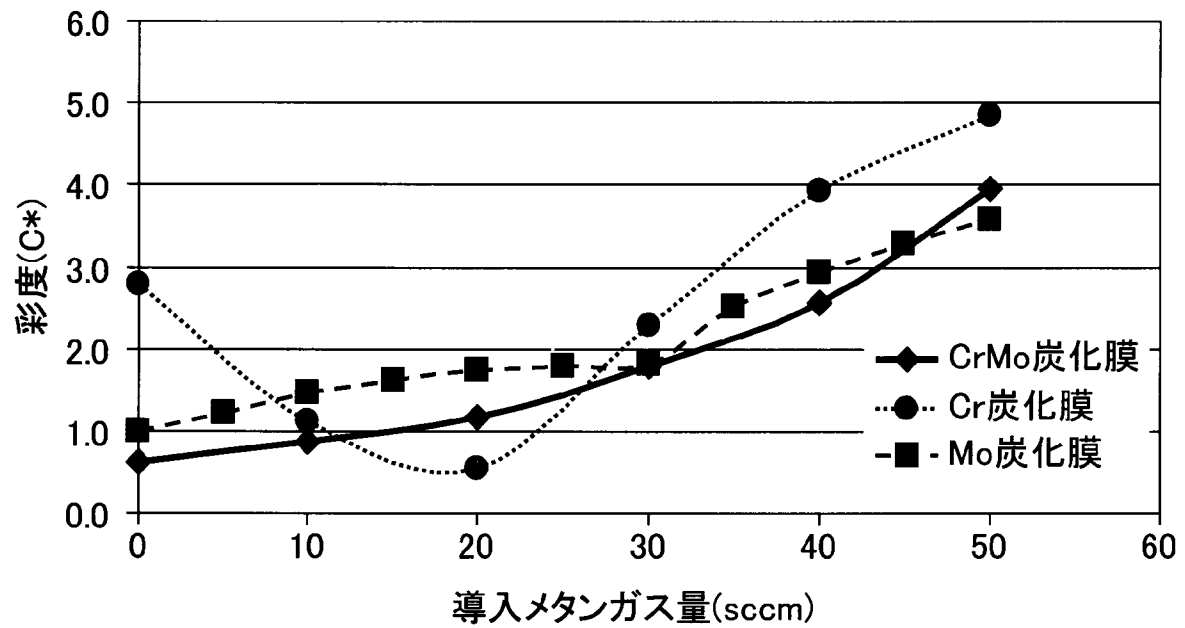
[図5]

図5



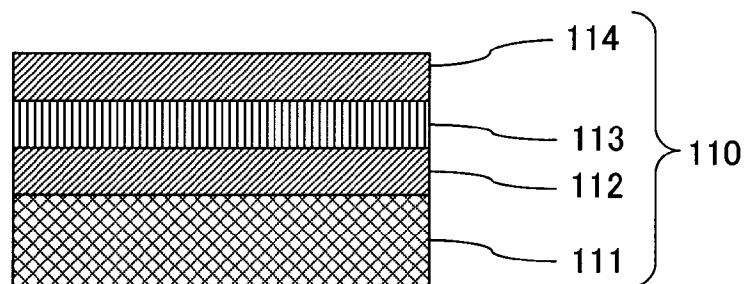
[図6]

図6



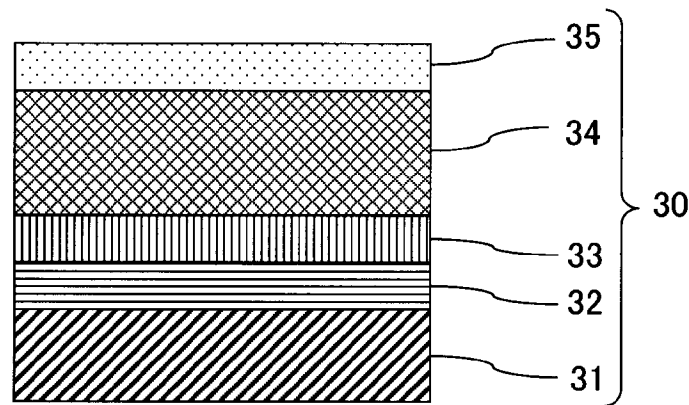
[図7]

図7



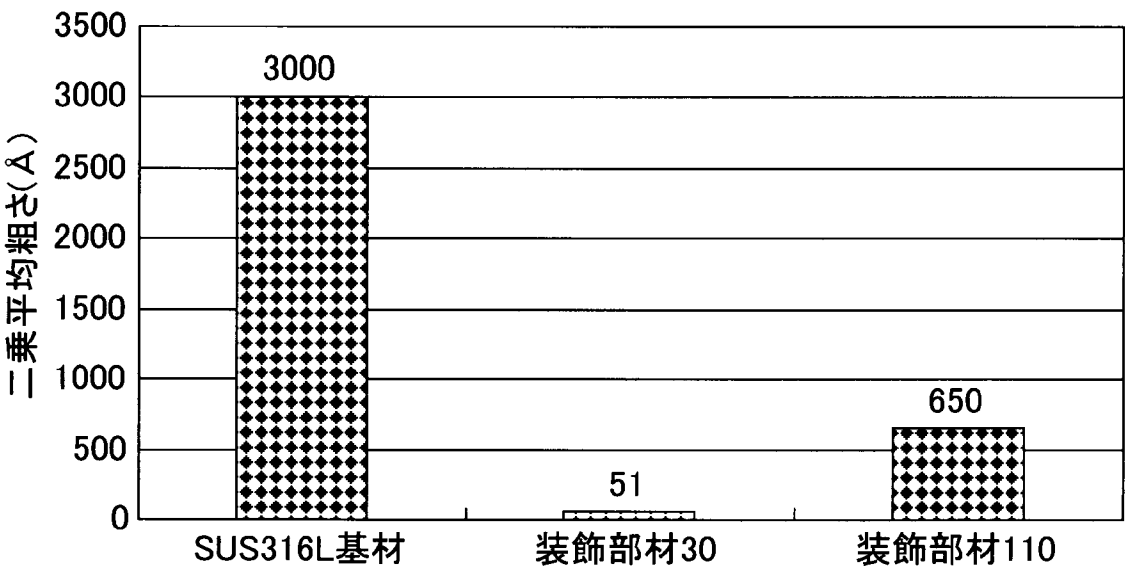
[図8]

図8



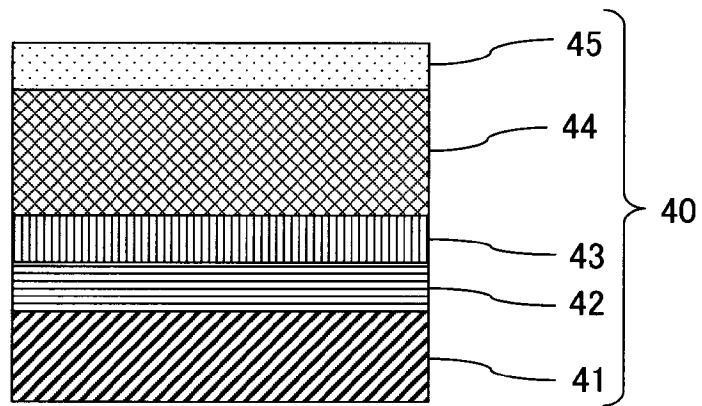
[図9]

図9



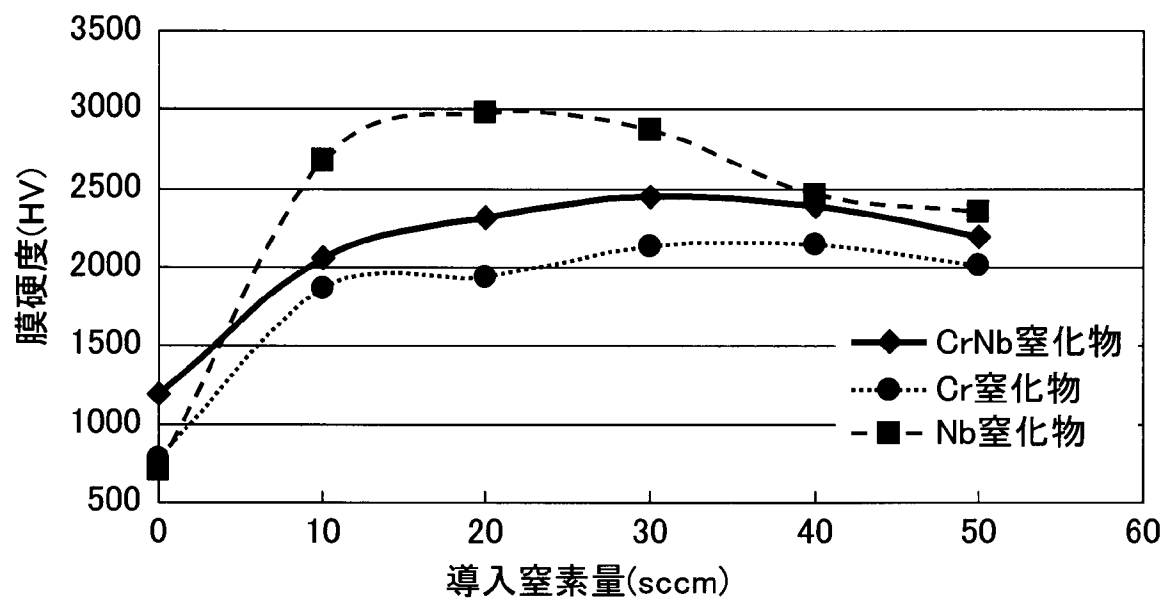
[図10]

図10



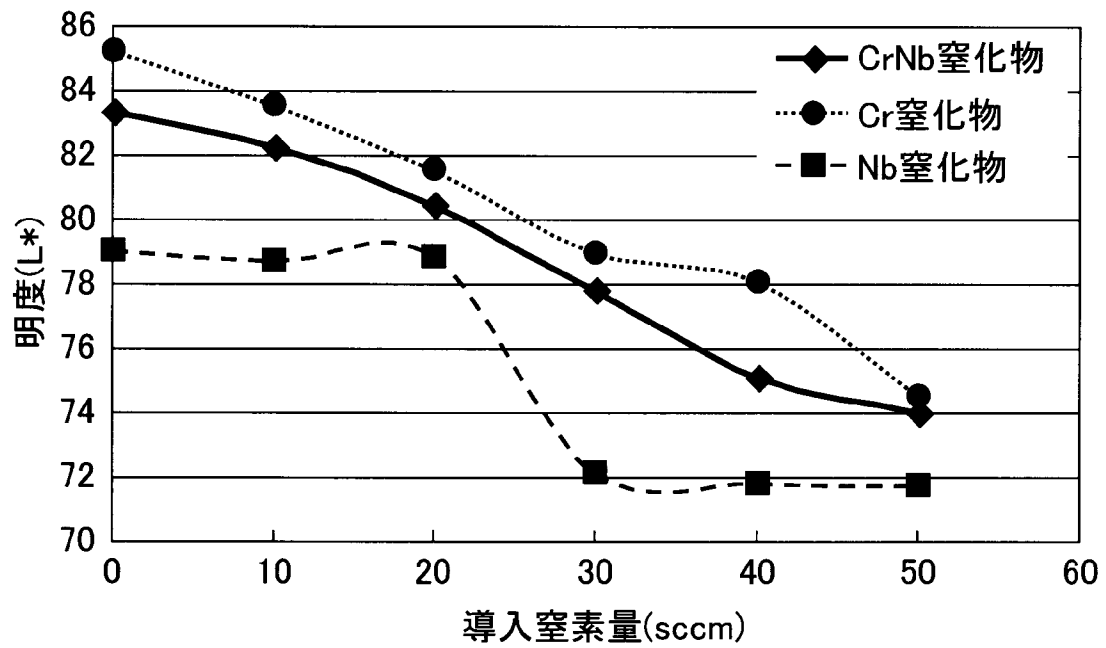
[図11]

図11



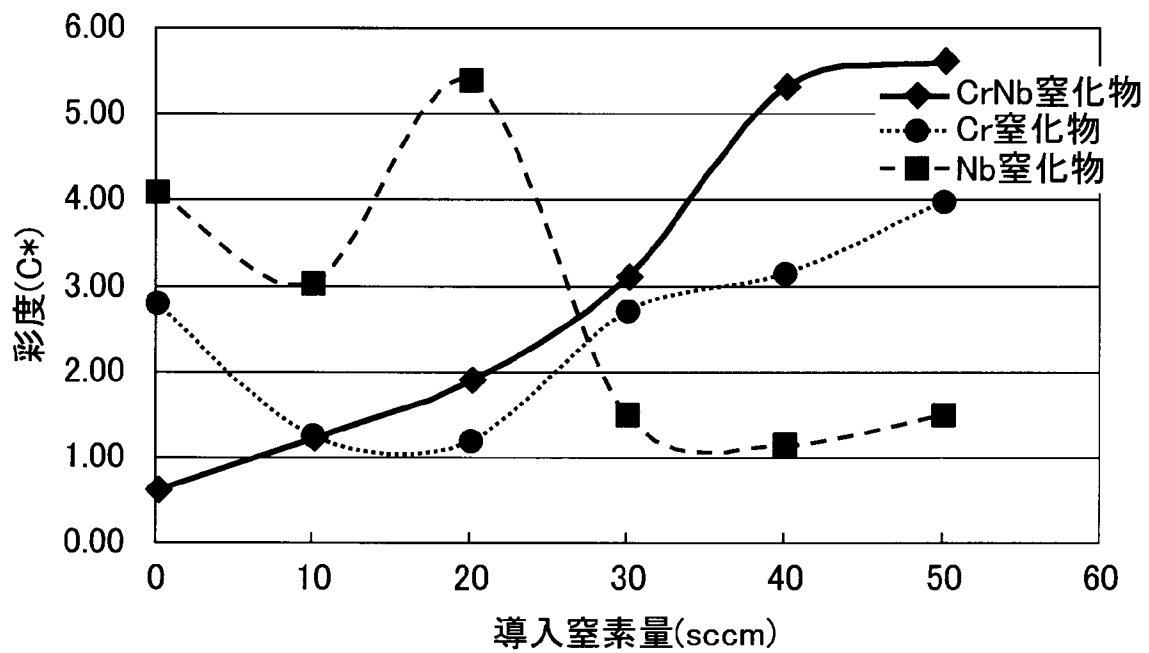
[図12]

図12



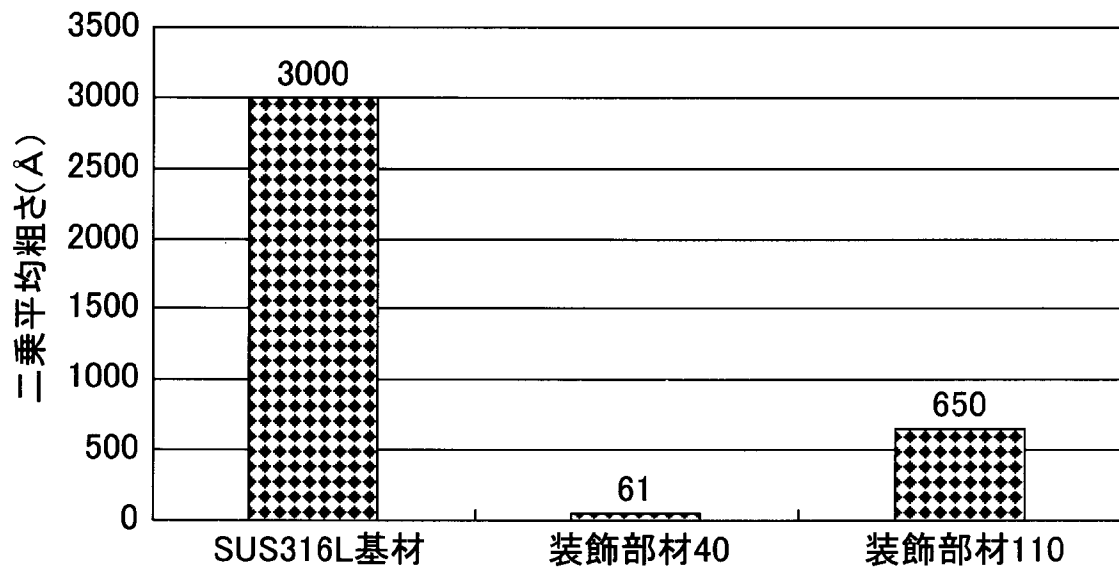
[図13]

図13



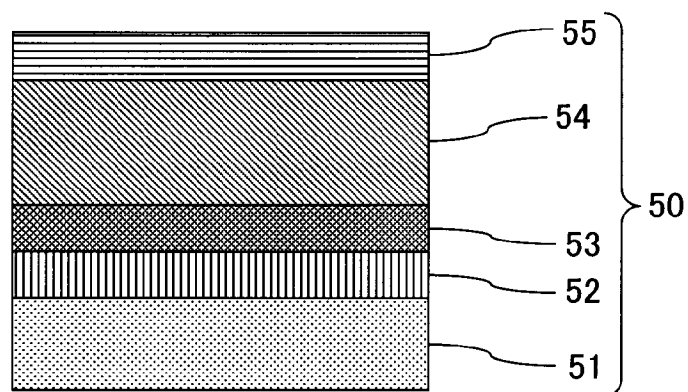
[図14]

図14

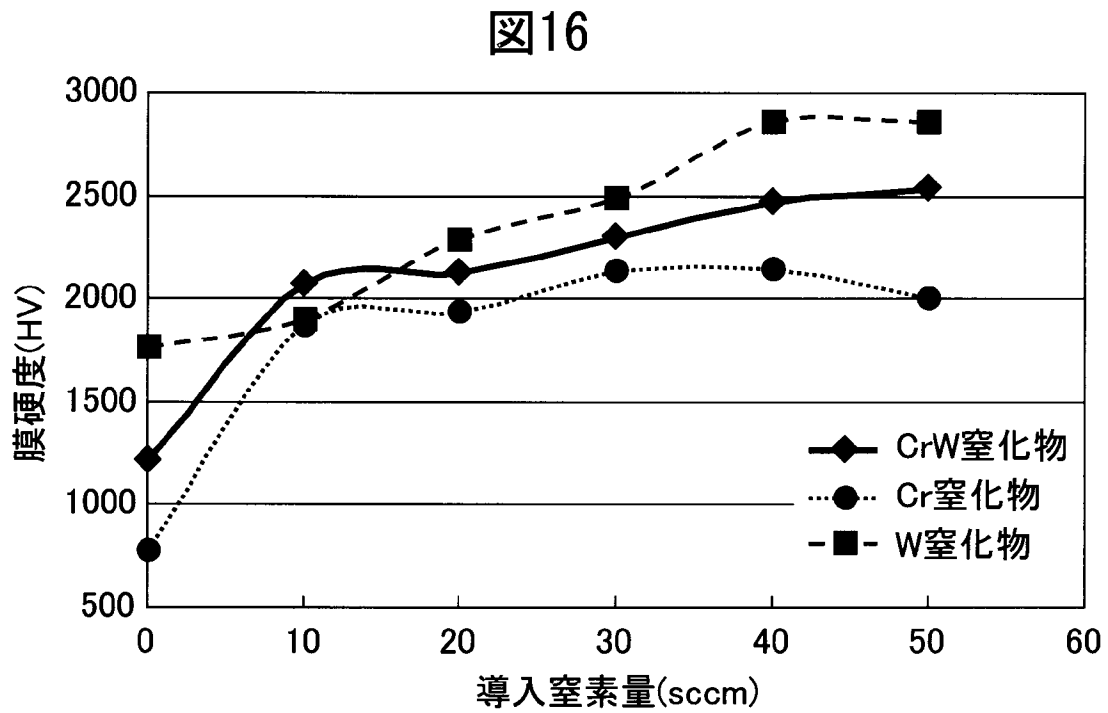


[図15]

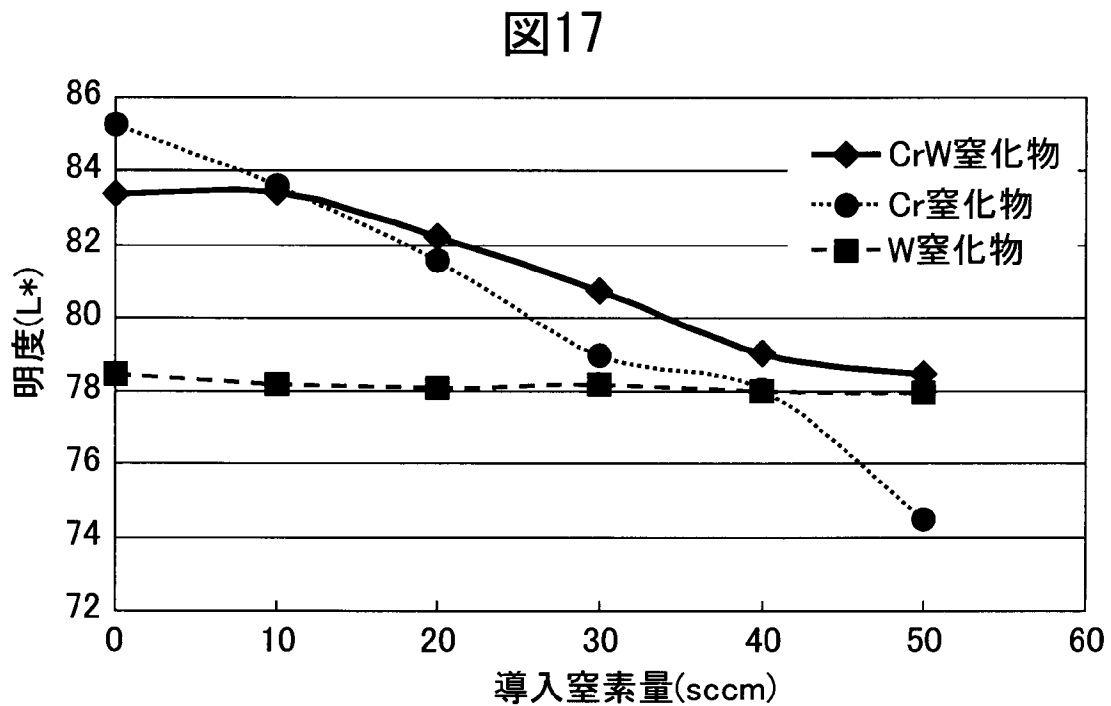
図15



[図16]

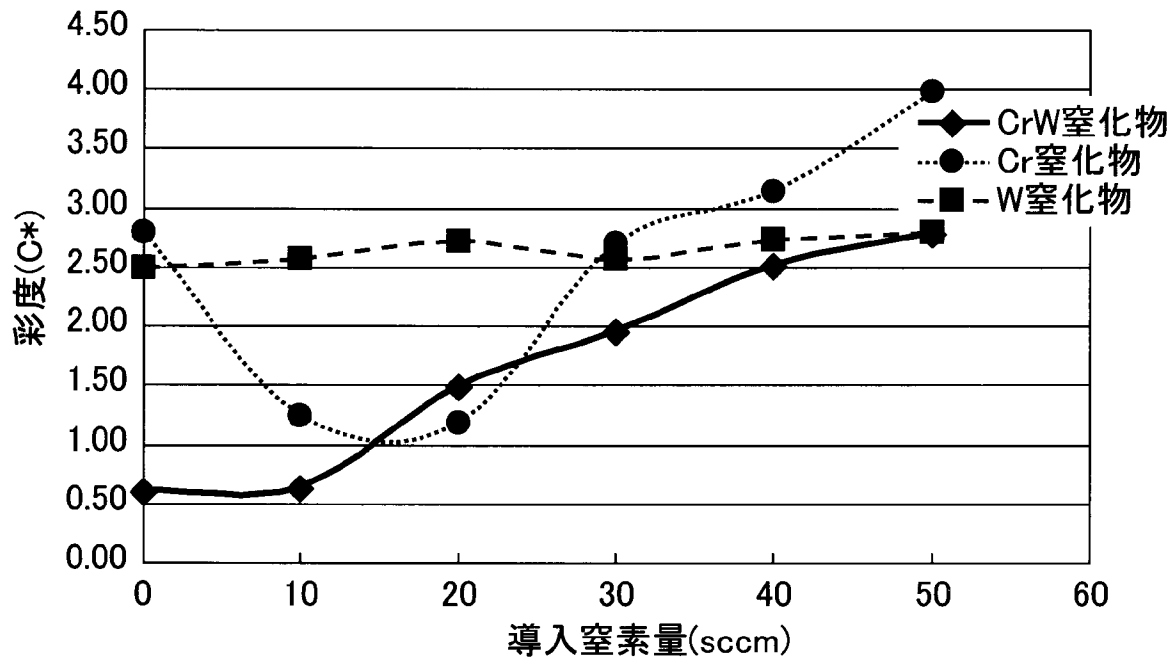


[図17]



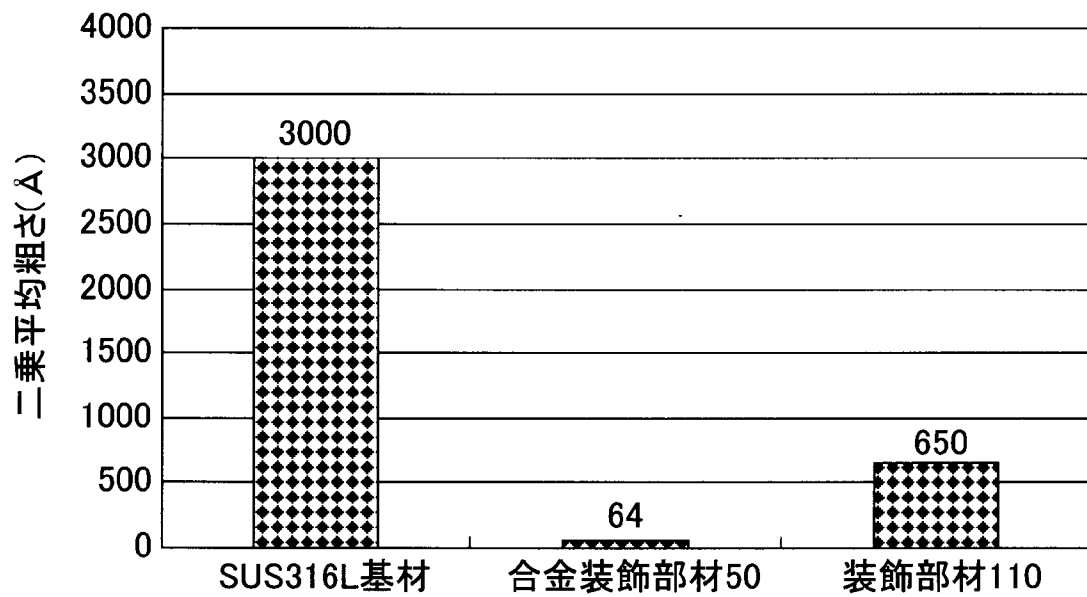
[図18]

図18



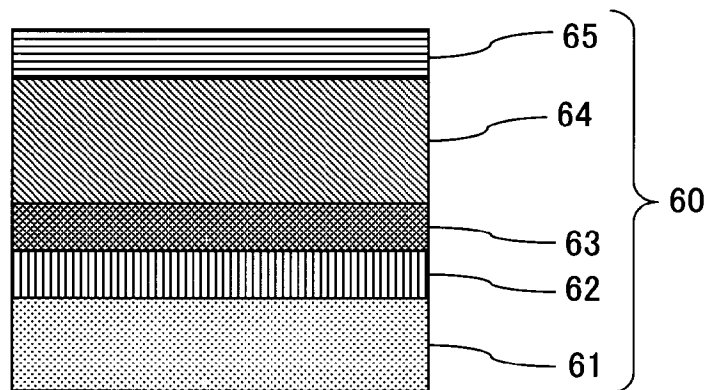
[図19]

図19



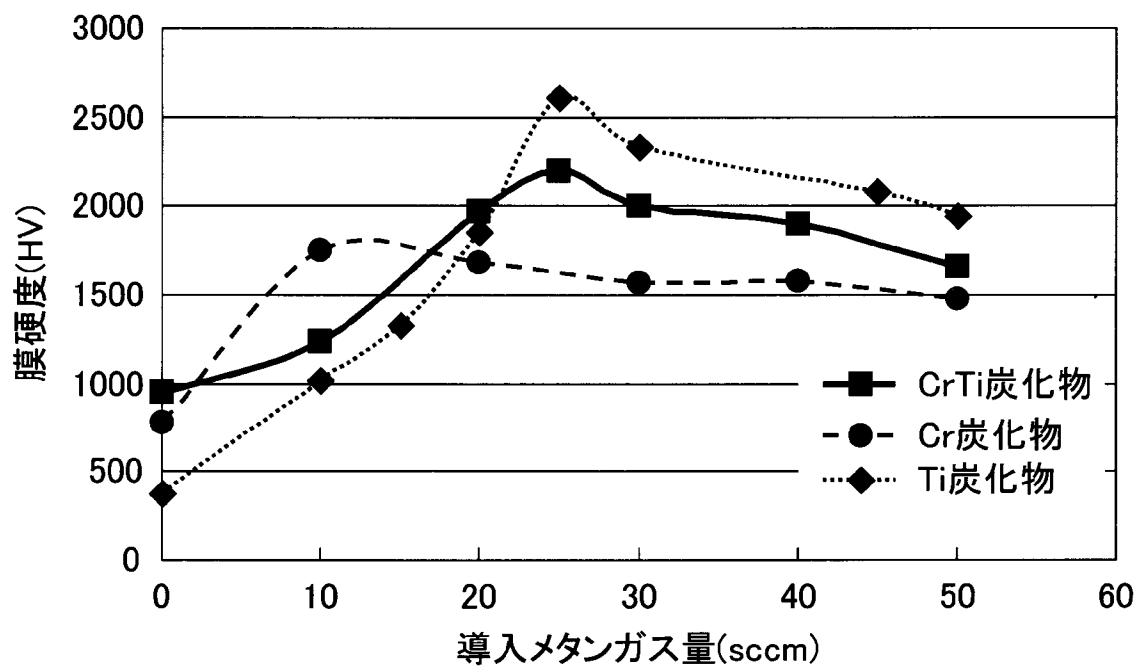
[図20]

図20



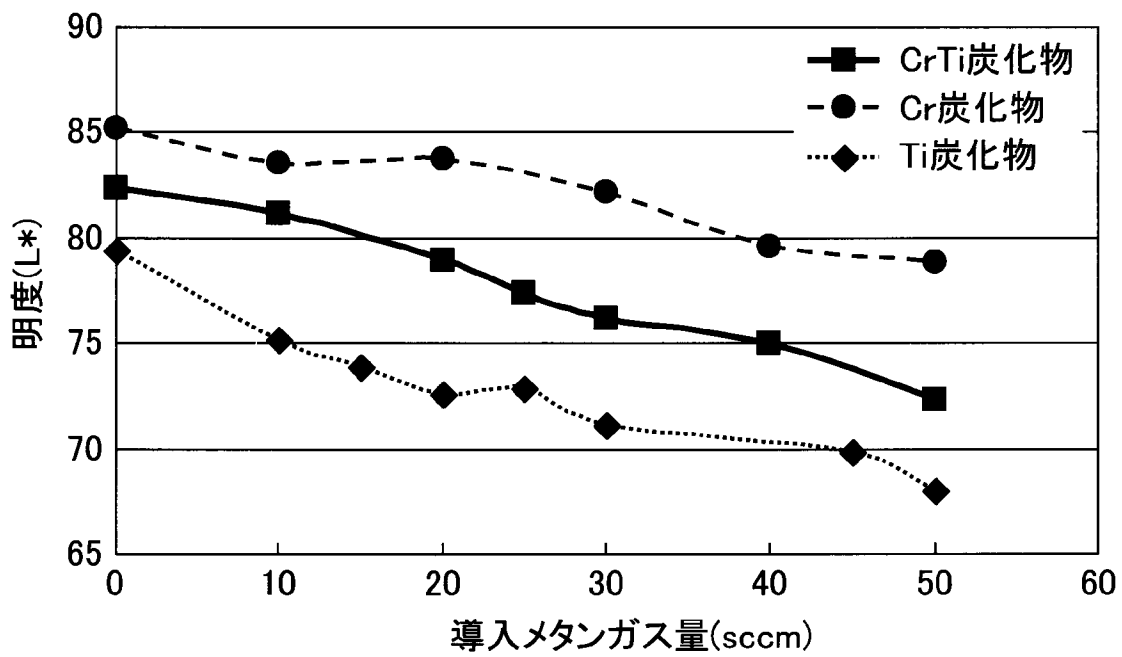
[図21]

図21



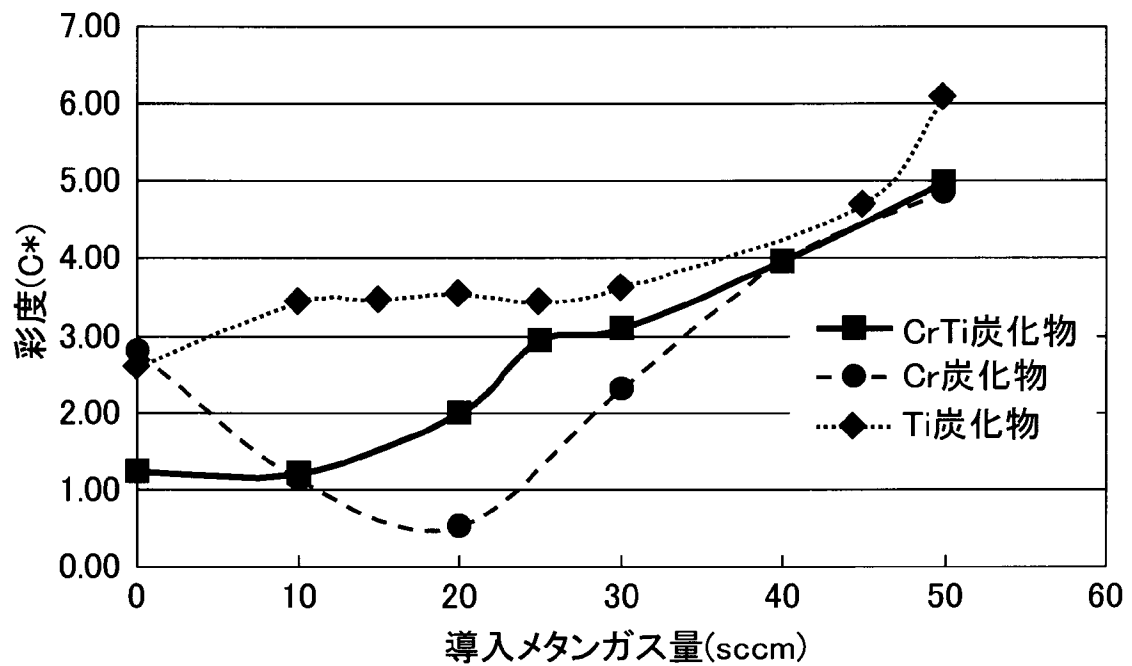
[図22]

図22



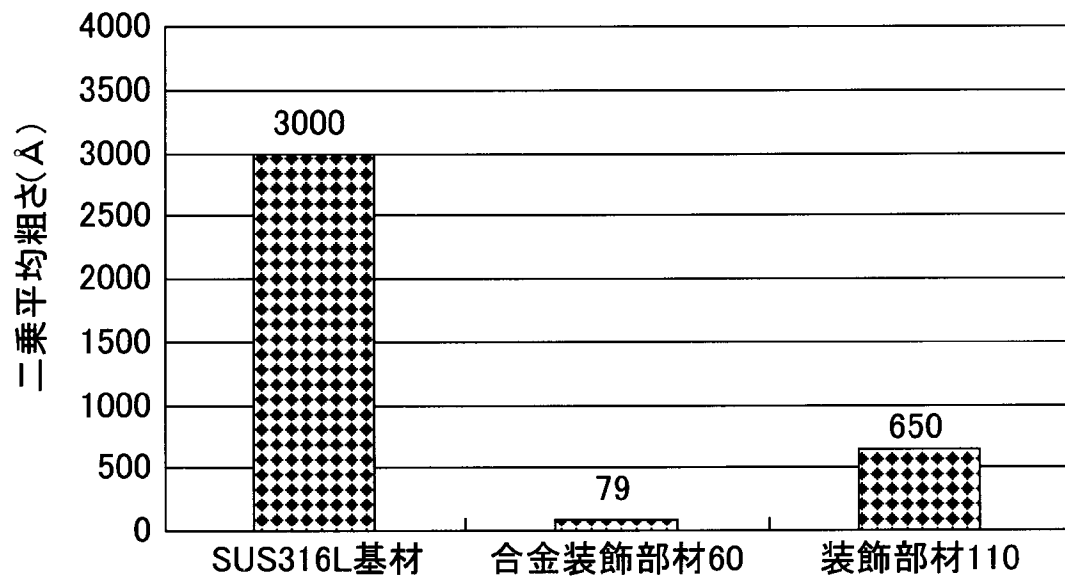
[図23]

図23



[図24]

図24



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/16(2006.01)i, A44C27/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i

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)

C23C14/16, A44C27/00, C23C14/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-274444 A (Seiko Epson Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; paragraphs [0001], [0023] to [0024], [0052] to [0053] (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4, 8, 9
Y	WO 2010/150411 A1 (OSG Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0016] to [0018], [0025]; fig. 2 (Family: none)	1, 2, 5-7
Y	JP 54-85214 A (Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha), 06 July 1979 (06.07.1979), claims; page 1, lower left column, line 17 to lower right column, line 4 (Family: none)	1, 2, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 March, 2013 (21.03.13)Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-256424 A (Citizen Holdings Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraphs [0001], [0005] (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4, 8, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/16(2006.01)i, A44C27/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/16, A44C27/00, C23C14/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2006-274444 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 10. 12, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0023】 - 【0024】, 【0052】 - 【0053】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7 3, 4, 8, 9
Y	WO 2010/150411 A1 (オーエスジー株式会社) 2010. 12. 29, [0016]-[0018], [0025], 図 2 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7
Y	JP 54-85214 A (株式会社諏訪精工舎) 1979. 07. 06, 特許請求の範囲, 第 1 頁左下欄第 17 行-右下欄第 4 行 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 則充

4 G

9 7 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2011-256424 A (シチズンホールディングス株式会社) 2011.12.22, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0005】 (ファミリー なし)	1, 2, 5-7 3, 4, 8, 9