

(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
2017年9月28日(28.09.2017)

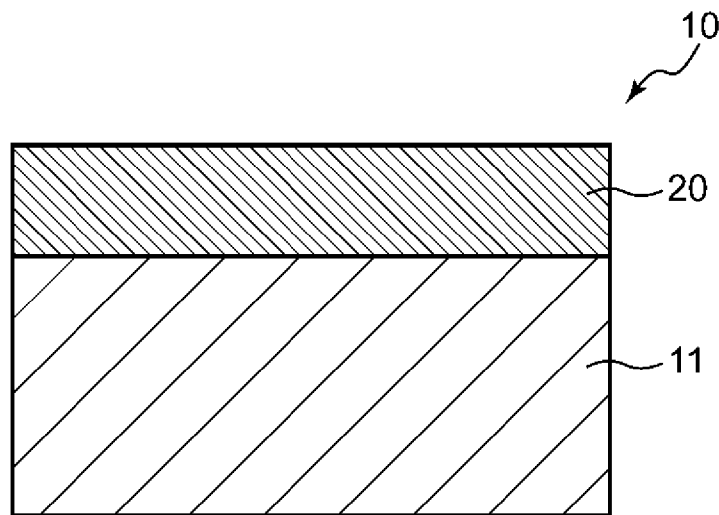


(10) 国際公開番号
WO 2017/163972 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) *B23C 5/16* (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) *B23G 5/06* (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01) *C23C 14/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009922
- (22) 国際出願日: 2017年3月13日(13.03.2017)
- (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 2016-062053 2016年3月25日(25.03.2016) JP
特願 2016-196590 2016年10月4日(04.10.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.))
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 二井 裕瑛(NII, Hiroaki). 山本 兼司(YAMAMOTO, Kenji).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HARD COATING, HARD COATING-COVERED MEMBER, AND METHOD FOR PRODUCING HARD COATING

(54) 発明の名称: 硬質皮膜、硬質皮膜被覆部材及び硬質皮膜の製造方法



(57) Abstract: This hard coating 20 includes each of the elements Al, Cr, and N. The hard coating 20 has a cubic rock salt-type crystal structure, and comprises the compositional formula $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ (where $0.68 \leq m \leq 0.85$, and $y \leq 0.10$). When H (GPa) represents the hardness of the hard coating 20, and E (GPa) represents the Young's modulus of the hard coating 20, the ratio H/E of the hardness to the Young's modulus is in the range of 0.050-0.120 inclusive, and H is at least 20 GPa.

(57) 要約: 硬質皮膜 20 は、Al、Cr 及び N の各元素を含有する皮膜である。硬質皮膜 20 は、立方晶岩塩型の結晶構造を有し、 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ ($0.68 \leq m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$) の組成式からなるものである。硬質皮膜 20 の硬さを H (GPa)、硬質皮膜 20 のヤング率を E (GPa) としたときに、ヤング率に対する硬さの比である H/E が 0.050 以上 0.120 以下であり且つ H が 20 GPa 以上となっている。

WO 2017/163972 A1

明 細 書

発明の名称：

硬質皮膜、硬質皮膜被覆部材及び硬質皮膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜、当該硬質皮膜を備えた硬質皮膜被覆部材及び硬質皮膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、切削工具や金型など、硬質物との摺動に起因する大幅な温度上昇や摩耗が発生する工具においては、耐摩耗性を向上させるために基材の表面にセラミックス材料からなる硬質皮膜を形成する対策がなされている。例えば、下記特許文献 1、2 及び非特許文献 1 には、切削工具などの基材の表面において A l C r N からなる硬質皮膜を形成することが開示されている。下記特許文献 1 及び非特許文献 1 には、70 at % 以上の A l を含有する A l C r N 皮膜を基材上に形成したものが開示されている。また下記特許文献 2 には、70 at % 未満の A l を含有する A l C r N 皮膜を基材上に形成したものが開示されている。

[0003] A l C r N 皮膜は、C r N の結晶格子に A l が固溶した準安定状態の立方晶の結晶構造を有する。ここで、下記特許文献 1 及び非特許文献 1 のように A l 含有量が高い場合には、C r N の結晶格子に A l が固溶した状態が不安定となり、安定相である六方晶 A l N が生成する。このような六方晶構造は機械的特性に劣るため、下記特許文献 1 及び非特許文献 1 では耐摩耗性に優れた硬質皮膜を得ることができない。

[0004] 一方、下記特許文献 2 のように A l 含有量が低い皮膜は、A l C r N の粗大な立方晶が生成した結晶構造を有する。この場合、皮膜が硬くなる一方でヤング率も高くなる。このため、外部からの力に対する変形能が乏しくなるため割れに発展し易く、耐摩耗性に劣るという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4475230号公報

特許文献2：特表2006-524748号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Surface & Coatings Technology、200、(2005)、2114-2122

発明の概要

[0007] 本発明の目的は、耐摩耗性がより改善された硬質皮膜、当該硬質皮膜を備えた硬質皮膜被覆部材及び当該硬質皮膜を製造する方法を提供することである。

[0008] 本発明の一局面に係る硬質皮膜は、Al、Cr及びNを含有する硬質皮膜であって、 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなるものである。前記組成式において、mは、Al、Crの合計に対するAlの原子比を示している。1-mは、Al、Crの合計に対するCrの原子比を示している。1-x-y-zは、N、C、B、Oの合計に対するNの原子比を示している。xは、N、C、B、Oの合計に対するCの原子比を示している。yは、N、C、B、Oの合計に対するBの原子比を示している。zは、N、C、B、Oの合計に対するOの原子比を示している。 $0.68 \leq m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされている。前記硬質皮膜は、立方晶岩塩型の結晶構造を有している。前記硬質皮膜の硬さをH (GPa)、前記硬質皮膜のヤング率をE (GPa)としたときに、ヤング率に対する硬さの比である H/E が0.050以上0.120以下であり且つHが20GPa以上となっている。

[0009] 本発明の他の局面に係る硬質皮膜被覆部材は、基材と、前記基材の表面に形成された上記硬質皮膜と、を備えている。

[0010] 本発明のさらに他の局面に係る硬質皮膜の製造方法は、 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなり、立方晶岩塩型の結晶構造を有する硬質皮膜を基材の表面に形成する方法である。前記組成式において、mは、Al、

C r の合計に対する A l の原子比を示している。 $1 - m$ は、A l、C r の合計に対する C r の原子比を示している。 $1 - x - y - z$ は、N、C、B、O の合計に対する N の原子比を示している。 x は、N、C、B、O の合計に対する C の原子比を示している。 y は、N、C、B、O の合計に対する B の原子比を示している。 z は、N、C、B、O の合計に対する O の原子比を示している。 $0.70 < m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされる。この方法は、前記基材をステージ上に設置する工程と、前記硬質皮膜の成分組成を有するターゲットを設置する工程と、前記ターゲットを蒸発させることにより、前記基材の表面に前記硬質皮膜を成膜する工程と、を備えている。前記硬質皮膜を成膜する工程では、前記ステージから前記基材に印加するバイアス電圧 V が、 $-316 \leq V \leq -214$ 、 $3m + 110$ の関係式を満たすように、前記基材にバイアス電圧を印加しつつ前記硬質皮膜を成膜する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態1に係る硬質皮膜被覆部材であるインサートを示す模式図である。

[図2]上記インサートにより被削材を切削加工する様子を示す模式図である。

[図3]本発明の実施形態1に係る硬質皮膜の構成を示す模式図である。

[図4]本発明の実施形態1に係る硬質皮膜の製造方法の流れを示すフローチャートである。

[図5]上記硬質皮膜の成膜に用いられる成膜装置の構成を示す模式図である。

[図6]ターゲット放電面に対して垂直な方向に発生する磁場を示す模式図である。

[図7]ターゲット放電面に対して垂直な方向に発生する磁場を示す模式図である。

[図8]A l の原子比と基材に印加するバイアス電圧との関係を示すグラフである。

[図9]A l の原子比と基材に印加するバイアス電圧との関係を示すグラフである。

[図10]本発明の実施形態2に係る硬質皮膜被覆部材である金型を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] (本発明の実施形態の概要)

まず、本発明の実施形態に係る硬質皮膜、硬質皮膜被覆部材及び硬質皮膜の製造方法の概要について説明する。

[0013] 本発明の実施形態に係る硬質皮膜は、Al、Cr及びNを含有する硬質皮膜であって、 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなるものである。この組成において、 $0.68 \leq m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされている。この硬質皮膜は、立方晶岩塩型の結晶構造を有している。この硬質皮膜の硬さをH (GPa)、この硬質皮膜のヤング率をE (GPa)としたときに、ヤング率に対する硬さの比である H/E が0.050以上0.120以下であり且つHが20GPa以上となっている。

[0014] 上記硬質皮膜では、Al含有量を $0.68 \leq m \leq 0.85$ の範囲に調整すると共に、硬さH及びヤング率Eを調整することにより、 H/E が0.050以上0.120以下であり且つHが20GPa以上 ($H \geq 20 \text{ GPa}$) の範囲となっている。 H/E が0.050未満の皮膜では、硬さHに対してヤング率Eが高くなり過ぎるため、外力が加わった時の皮膜の変形量が少なくなる。よって、割れが発生し易くなるため、耐摩耗性が低下する。一方で、 H/E が大き過ぎる皮膜 (0.120を超える) では、ヤング率Eが低くなり過ぎるため、硬質皮膜としての機能を果たすことが困難になる。

[0015] これに対して、上記硬質皮膜は、立方晶岩塩型の結晶構造を有すると共に、硬さHが20GPa以上の範囲において H/E を0.050以上0.120以下の範囲に調整することにより、耐摩耗性が飛躍的に向上している。 H/E は、0.0505以上であることが好ましく、0.0510以上であることがより好ましく、0.0515以上であることがさらに好ましく、0.0520以上であることが一層好ましい。さらに、 H/E は、0.058以上であることが好ましく、0.060以上であることがより好ましく、0.

0.61以上であることがさらに好ましい。また上限に関し、 H/E は、0.10以下であることが好ましく、0.09以下であることがより好ましい。また硬さ H は、22 GPa以上であることが好ましく、24 GPa以上であることがより好ましく、25 GPa以上であることがさらに好ましく、26 GPa以上であることが一層好ましい。

[0016] 上記硬質皮膜の「硬さ H (GPa)」及び「ヤング率 E (GPa)」は、硬質皮膜が形成された超硬試験片を用いてナノインデンテーション試験を行うことにより測定される。ナノインデントによる測定には、装置として「株式会社エリオニクス製ENT-1100」が用いられる。またインデントーには、ベルコピッチ型の三角錐圧子が使用される。

[0017] まず、荷重2、5、7、10及び20 mNの5荷重により各々5点の荷重負荷曲線を測定する。そして、SAWAらにより提案された装置のコンプライアンスと圧子先端形状を補正する方法 (J. Mater. Res. Vol. 16, No. 11, 2001, 3084) によりデータの補正を行い、「硬さ H (GPa)」及び「ヤング率 E (GPa)」を算出する。その測定値から H/E (—) の値を算出することができる。

[0018] また上記硬質皮膜におけるAl、Cr、N、C、B、Oの各原子比は、エネルギー分散型X線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) を用いて測定することができる。

[0019] 上記硬質皮膜では、Cu K α 線を用いたX線回折測定において、前記立方晶岩塩型の結晶構造の(111)面に基づくピークの半値幅は、0.25°以上1.00°以下であることが好ましい。

[0020] 上記硬質皮膜では、結晶中における極微細な六方晶の生成及び成膜時のイオン衝突による歪に起因して立方晶の成長が阻害され、その結果立方晶の結晶粒が小さくなっている。このため、X線回折測定を行った場合に、立方晶岩塩型の結晶構造の(111)面に基づくピークの半値幅が0.25°以上1.00°以下となる。半値幅がこの範囲内になるように立方晶が微細化された皮膜では、 H/E の範囲が上記の通り0.050以上0.120以下の

範囲に調整される。なお、結晶中の極微細な六方晶は、X線回折測定では検出できない程度の大きさのものである。

[0021] 半値幅が 0.25° 未満である場合には、立方晶の結晶粒が大きく成長しており、 H/E が 0.050 以上 0.120 以下の範囲よりも小さくなる。一方で、半値幅が 1.00° を超える場合には、立方晶の結晶粒が微細化し過ぎるため、結晶粒ごと脱落し易くなり、耐摩耗性が低下する。このため、半値幅の範囲は、 0.25° 以上 1.00° 以下であることが好ましい。また半値幅の下限は、 0.255° 以上であることが好ましく、 0.26° 以上であることがより好ましく、 0.265° 以上であることがさらに好ましい。さらに、半値幅の下限は、 0.32° 以上であることが好ましく、 0.35° 以上であることがより好ましく、 0.37° 以上であることがさらに好ましく、 0.40° 以上であることが一層好ましい。また半値幅の上限は、 0.95° 以下であることがより好ましく、 0.90° 以下であることがさらに好ましく、 0.85° 以下であることが一層好ましい。

[0022] また上記のように、極微細な六方晶と微細化された立方晶とが混在した硬質皮膜を得るためには、皮膜中のAⅠ含有量の調整も必要である。AⅠ含有量が低すぎる場合には、極微細な六方晶が生成しない。このため、上記硬質皮膜では、AⅠの原子比 m が 0.68 以上であり、 0.70 を超えることが好ましく、 0.71 を超えることがより好ましく、 0.72 以上であることがさらに好ましく、 0.75 以上であることが一層好ましい。一方で、AⅠ含有量が高すぎる場合には、立方晶が生成しない。このため、上記硬質皮膜では、AⅠの原子比 m が 0.85 以下であり、 0.82 以下であることが好ましく、 0.80 以下であることがより好ましく、 0.78 以下であることがさらに好ましい。

[0023] 上記硬質皮膜では、Cの原子比 x が $0.05 \leq x < 0.5$ の関係式を満たしていてもよい。またBの原子比 y が $y \leq 0.10$ の関係式を満たし、さらに $0.01 \leq y$ の関係式を満たしていてもよい。またOの原子比 z が $0 < z < 0.10$ の関係式を満たしていてもよい。

[0024] 上記硬質皮膜は、窒化物をベースとするものであるが、さらなる機能を付与するために、炭素（C）、ホウ素（B）、酸素（O）などの元素をさらに含有していてもよい。Cは、結晶中において炭化物を形成することにより、皮膜の硬さを向上させる。このような効果を得るため、Cの原子比 x は0.05以上であることが好ましい。しかし、C含有量が過剰になると、皮膜の耐熱性が低下するため、Cの原子比 x は0.5未満であることが好ましい。

[0025] Bは、皮膜中のNと結合することにより固体潤滑剤であるホウ化窒素を形成し、皮膜に潤滑作用を付与する。このような効果を得るため、Bの原子比 y は0.01以上であることが好ましい。しかし、B含有量が過剰になると皮膜の硬さが低下するため、Bの原子比 y は0.10以下であり、0.08以下であることがより好ましい。またOは、 Al_2O_3 の形成により皮膜の硬さを向上させる目的で添加することができるが、O含有量が過剰になると耐摩耗性が低下する。このため、Oの原子比 z は、0.1未満であることが好ましい。

[0026] 本実施形態に係る硬質皮膜被覆部材は、基材と、前記基材の表面に形成された上記硬質皮膜と、を備えている。上記硬質皮膜被覆部材は、耐摩耗性に優れた上記硬質皮膜が基材の表面に形成されたものである。このため、上記硬質皮膜被覆部材は、切削工具や金型など、硬質物との激しい摺動環境下で使用され、高い耐摩耗性が要求される工具において好適に用いることができる。

[0027] 本実施形態に係る硬質皮膜の製造方法は、 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなり、立方晶岩塩型の結晶構造を有する硬質皮膜を基材の表面に形成する方法である。この組成において、 $0.70 < m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされる。この方法は、前記基材をステージ上に設置する工程と、前記硬質皮膜の成分組成を有するターゲットを設置する工程と、前記ターゲットを蒸発させることにより、前記基材の表面に前記硬質皮膜を成膜する工程と、を備えている。前記硬質皮膜を成膜する工程では、前記ステージから前記基材に印加するバイアス電圧 V が、 $-316 \leq V \leq -2$

14. $3m + 110$ の関係式を満たすように、前記基材にバイアス電圧を印加しつつ前記硬質皮膜を成膜する。バイアス電圧 V の下限は、 $-1666m + 1100$ であることが好ましい。

[0028] 上記硬質皮膜の製造方法では、基材に対して上記範囲内に制御されたバイアス電圧 V を印加しつつ硬質皮膜を成膜する。 Al 含有量が多い ($0.70 < m$) 硬質皮膜では、安定相である六方晶が生成し易い。これに対して、上記製造方法では、適切な範囲内に制御されたバイアス電圧 V を基材に印加することにより、ターゲットから蒸発して基材に入射する荷電粒子にエネルギーを付与することができる。このため、高エネルギーの荷電粒子により成膜中の皮膜表面へのスパッタリングを行うことができる。これにより、成膜中の皮膜表面のエネルギーを高め、且つ局部的に不安定な状態にすることができる。よって、準安定相である立方晶が生成すると共に、極微細な六方晶によって当該立方晶の結晶粒が微細化された皮膜を成膜することができる。その結果、 H/E が 0.050 以上 0.120 以下で且つ硬さ H が 20 GPa 以上の範囲に調整された耐摩耗性に優れる上記硬質皮膜を得ることができる。

[0029] バイアス電圧 V が上記範囲よりも高い場合には、皮膜中に粗大な六方晶が形成されるため、 H/E が大きくなる一方で皮膜の硬さ H が低くなる。一方で、バイアス電圧 V が上記範囲よりも低い場合には、基材に入射する荷電粒子のエネルギーが高くなり過ぎるため、皮膜の形成速度よりもスパッタリング速度の影響の方が大きくなる。このため、硬質皮膜の形成が困難になる。これに対して、上記の通りバイアス電圧 V を適切に制御することにより、 H/E が 0.050 以上 0.120 以下で且つ硬さ H が 20 GPa 以上の範囲に調整された耐摩耗性に優れる硬質皮膜を成膜することができる。

[0030] 上記硬質皮膜の製造方法では、前記硬質皮膜を成膜する工程において、前記ターゲットの放電面に対して垂直な方向に磁場を発生させる。

[0031] 上記のように、 H/E 及び硬さ H が適切な範囲に調整された耐摩耗性に優れる硬質皮膜を得るためには、皮膜の安定且つ均一な形成が重要となる。こ

れに対して、プラズマを形成する蒸発源において、ターゲット放電面に対して垂直な磁場を構成することにより、放電が安定して持続するようになり、発生するプラズマ（イオン、電子）の揺らぎが少なく均一になる。さらに、磁力線が放電面に対して垂直に伸びることにより、発生したプラズマがターゲットに到達し易くなり、安定した膜成長が可能になる。

[0032] （本発明の実施形態の詳細）

以下、図面に基づいて、本発明の実施形態に係る硬質皮膜、硬質皮膜被覆部材及び硬質皮膜の製造方法について詳細に説明する。

[0033] ＜実施形態１＞

 [硬質皮膜被覆部材]

まず、本発明の実施形態１に係る硬質皮膜被覆部材であるインサート１０について、図１及び図２を参照して説明する。図１は、インサート１０の全体構造を模式的に示す斜視図である。図２は、インサート１０により被削材１００を切削加工する様子を模式的に示す図である。なお、本発明の硬質皮膜被覆部材は、以下に説明するインサート１０などの旋削加工用切削工具以外にも、例えばドリルビットなどの穴あけ加工用切削工具、タップなどのネジ切り加工用切削工具、エンドミルなどの転削加工用切削工具又はブレードなどの切断加工用切削工具などの種々の切削工具に適用することができる。

[0034] インサート１０は、被削材１００の切削加工に用いられる工具であり、不図示のシャンクの先端に取り付けて使用される。インサート１０は、工具の母材である基材１１と、基材１１の表面にコーティングされた硬質皮膜２０と、を有している。

[0035] 基材１１は、例えば超硬合金、ダイヤモンド、金属炭化物を含む鉄基合金、サーメット又は高速度工具鋼などの硬質な材料からなる。基材１１は、被削材１００に食い込んですくい上げる部分であるすくい面３１と、被削材１００との接触を避けるために逃がされた部分である逃げ面３２と、を有している。すくい面３１と逃げ面３２とが繋がる部分において、切れ刃３３が形成されている。

[0036] 図2に示すように、切れ刃33を被削材100の表面に食い込ませるようにインサート10を移動させることにより当該被削材100の表面が切削され、これにより生じた切り屑101はすくい面31上を通過する。このような切削加工においては、インサート10と被削材100との間の激しい摺動により硬質皮膜20の摩耗が進行する。これに対して、本実施形態に係るインサート10では、耐摩耗性に優れた硬質皮膜20が基材11の表面にコーティングされることにより、工具寿命が長くなっている。以下、本実施形態に係る硬質皮膜20について詳細に説明する。

[0037] [硬質皮膜]

次に、本実施形態に係る硬質皮膜20について、図3を参照して説明する。図3は、インサート10における基材11及び硬質皮膜20を含む厚さ方向の断面構造を部分的に示している。硬質皮膜20は、例えばアークイオンプレーティング(AIP)やスパッタリングなどの物理蒸着法(PVD)により、基材11の表面に耐摩耗層として形成されている。硬質皮膜20は、少なくともAl、Cr及びNの元素を含有し、その組成式が $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ のように表される。この組成式において、「m」は、Al、Crの合計に対するAlの原子比を示している。「1-m」は、Al、Crの合計に対するCrの原子比を示している。「1-x-y-z」は、N、C、B、Oの合計に対するNの原子比を示している。「x」は、N、C、B、Oの合計に対するCの原子比を示している。「y」は、N、C、B、Oの合計に対するBの原子比を示している。「z」は、N、C、B、Oの合計に対するOの原子比を示している。

[0038] 硬質皮膜20は、極微細な六方晶が生成すると共に立方晶が生成し、この極微細な六方晶により立方晶の結晶成長が阻害されることにより、立方晶の結晶粒が微細化されたものとなっている。即ち、硬質皮膜20は、微細化された立方晶と極微細な六方晶とが混在したものとなっている。このような特徴的な結晶構造を有することから、硬質皮膜20の硬さをH(GPa)、硬質皮膜20のヤング率をE(GPa)としたときに、ヤング率Eに対する硬

さHの比である H/E が0.050以上0.120以下であり且つ硬さHが20GPa以上となっている。

[0039] H/E が0.050未満の場合には、皮膜の硬さに対してヤング率が高くなり過ぎるため、皮膜に外力が加わった時の変形量が少なくなる。よって、皮膜の割れが発生し易くなるため、耐摩耗性が低下する。これに対して、硬質皮膜20では、硬さHが20GPa以上の範囲において H/E を0.050以上に調整することにより、耐摩耗性が飛躍的に向上している。一方、 H/E が過大になると（0.120を超えると）、ヤング率が低くなり過ぎるため、硬質皮膜として機能させることが困難になる。このため、硬質皮膜20では、 H/E が0.120以下に調整されている。 H/E は、好ましくは0.058以上である。

[0040] このように、極微細な六方晶によって立方晶が微細化された結晶構造は、X線回折測定により確認することができる。硬質皮膜20は、立方晶岩塩型の結晶構造を有している。硬質皮膜20は、CuK α 線を用いたX線回折測定を行った場合、立方晶岩塩型の結晶構造の（111）面に基づく回折角度38°付近のピークの半値幅が、0.25°以上1.00°以下となる。なお、極微細な六方晶は、X線回折測定では検出できない程度の大きさである。

[0041] X線回折測定において半値幅が0.25°未満である場合、立方晶の結晶粒が大きく成長しており、 H/E が小さくなる。一方で、半値幅が1.00°を超える場合には、立方晶が微細化し過ぎるため、結晶粒ごと脱落し易くなり、耐摩耗性が低下する。よって、X線回折測定による半値幅が0.25°以上1.00°以下であることを確認することにより、皮膜中において立方晶が適度に微細化された結晶構造を確認することができる。半値幅は、好ましくは0.32°以上である。

[0042] また、X線回折測定における立方晶の（111）面に基づくピークの位置及び半値幅により、 $t = \lambda / B \cos \theta$ （シュラーの式）、を用いて、結晶子サイズ t （Å）を算出することができる。 λ は、X線の波長（Å）である

。Bは、半値幅（ラジアン）である。 θ は、ピーク位置 2θ （ラジアン）の半分である。結晶子サイズは、 $400\text{ \AA}$ 以下となっており、好ましくは $375\text{ \AA}$ 以下となっており、より好ましくは $360\text{ \AA}$ 以下となっている。さらに好ましくは、結晶子サイズは、 $290\text{ \AA}$ 以下であってもよいし、 $285\text{ \AA}$ 以下であってもよいし、 $280\text{ \AA}$ 以下であってもよい。しかし、結晶子が微細化し過ぎると、皮膜の硬さが低下する。このため、結晶子サイズは $40\text{ \AA}$ 以上であり、好ましくは $50\text{ \AA}$ 以上であり、より好ましくは $70\text{ \AA}$ 以上である。

[0043] また、このように極微細な六方晶と微細化された立方晶とが混在した皮膜を得るためには、皮膜中のA含有量を調整する必要がある。このため、A含有量は、 $0.68 \leq m \leq 0.85$ の範囲に調整されている。A含有量が 0.68 未満である場合には極微細な六方晶が生成しない。一方で、A含有量が 0.85 を超える場合には、立方晶が生成せず、皮膜全体が粗大な六方晶になる。このため、A含有量は、 $0.68 \leq m \leq 0.85$ の範囲に調整されている。A含有量は、好ましくは $0.70 < m$ である。

[0044] また硬質皮膜20は、A、C及びNのみを元素として含有するものでもよいが、さらにB、Oなどの元素が添加されていてもよい。これにより、硬質皮膜20に様々な機能を付与することができる。Cは、結晶中においてA₂CやC₂Nなどの炭化物を形成することにより、皮膜の硬さを向上させる。この効果を得るため、硬質皮膜20では、Cの原子比xが 0.05 以上に調整されている。しかし、C含有量が過剰になると、皮膜の耐熱性が低下する。これを防止するため、硬質皮膜20では、Cの原子比xが 0.5 未満に調整されている。

[0045] Bは、皮膜中のNと結合することにより固体潤滑剤であるホウ化窒素を形成し、硬質皮膜20に潤滑作用を付与する。この効果を得るため、硬質皮膜20では、Bの原子比yが 0.01 以上に調整されている。しかし、B含有量が過剰になると硬さが低下する。これを防止するため、硬質皮膜20では、Bの原子比yが 0.10 以下に調整されている。

[0046] Oは、皮膜中のAlと結合して硬質な Al_2O_3 を形成することにより、硬質皮膜20の硬さを向上させる。しかし、皮膜中のO含有量が過剰になると、皮膜の耐摩耗性が低下する。このため、硬質皮膜20では、Oの原子比zが0.1未満に調整されている。

[0047] なお、C、B、Oは、いずれも硬質皮膜20において必須の添加元素ではない。硬質皮膜20は、Al、Cr及びNのみを含有する皮膜であってもよい(x, y, z=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N及びCを含有する皮膜であってもよい(y, z=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N及びBを含有する皮膜であってもよい(x, z=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N及びOを含有する皮膜であってもよい(x, y=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N、C及びBを含有する皮膜であってもよい(z=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N、C及びOを含有する皮膜であってもよい(y=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N、B及びOを含有する皮膜であってもよい(x=0)。硬質皮膜20は、Al、Cr、N、C、B及びOを含有する皮膜であってもよい。

[0048] [硬質皮膜の製造方法]

次に、上記硬質皮膜20の製造方法について、図4のフローチャートに沿って説明する。図5は、硬質皮膜20の成膜に使用される成膜装置2を平面視した模式図である。まず、成膜装置2の構成について、図5を主に参照して説明する。

[0049] 成膜装置2は、チャンバー21と、複数(2つ)のアーカ電源22及びスパッタ電源23と、ステージ24と、バイアス電源25と、複数(4つ)のヒータ26と、放電用直流電源27と、フィラメント加熱用交流電源28と、を有する。チャンバー21には、真空排気するためのガス排気口21Aと、チャンバー21内にガスを供給するためのガス供給口21Bと、が設けられている。アーカ電源22の負バイアス側がアーカ蒸発源(ターゲット)22Aに接続され、スパッタ電源23の負バイアス側がスパッタ蒸発源(ターゲット)23Aに接続される。またアーカ電源22及びスパッタ電源23の

正バイアス側がチャンバー 21 に接続されている。ステージ 24 は、回転可能に構成され、成膜対象である基材 11 を支持するための支持面を有する。バイアス電源 25 は、ステージ 24 を通して基材 11 に負バイアスを印加する。

[0050] また図 6 に示すように、成膜装置 2 は、カソードであるターゲット 22 A の近傍に配置された 1 つの磁場発生部材 42 を備えている。磁場発生部材 42 は、例えば電磁コイル又は永久磁石であり、チャンバー 21 の外の大気側に配置されている。これにより、ターゲット 22 A の放電面 22 B に対して垂直な方向に、ターゲット 22 A から基材 11 に向かって伸びるように磁場 M を発生させることができる。また図 7 に示すように、カソード冷却面 22 C よりも基材 11 側においてターゲット 22 A を挟むように 2 つの磁場発生部材 42 を配置してもよい。なお、磁場発生部材 42 は、3 つ以上配置されていてもよい。

[0051] 次に、上記成膜装置 2 を用いて実施される硬質皮膜 20 の製造方法について説明する。まず、基材 11 をステージ 24 上に設置する工程 S10 が実施される。この工程 S10 では、まず、基材 11 をエタノールなどの洗浄液を用いて洗浄する。そして、洗浄後の基材 11 をチャンバー 21 内に導入し、ステージ 24 上に設置する。

[0052] 次に、ターゲット 22 A を設置する工程 S20 が実施される。この工程 S20 では、成膜すべき硬質皮膜 20 の成分組成 ($0.70 < m \leq 0.85$) を有する AlCr ターゲットを準備し、これをカソードとして作用させるべく、アーク電源 22 の負バイアス側に接続する。また B を含有する硬質皮膜 20 を成膜する場合には、AlCrB ターゲットを準備し、同様にこれを設置する。

[0053] ターゲット 22 A においては、Cr の平均粒径は、 $150 \mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $120 \mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは $100 \mu\text{m}$ 未満である。また Al の平均粒径は、 $120 \mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $110 \mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは $100 \mu\text{m}$ 未満である。Cr 及び Al の平均粒径

を小さくすることにより、ターゲット 22A の放電面 22B において均一に放電を起こすことができる。このため、基材 11 に到達する荷電粒子の濃度の揺らぎが小さくなり、安定した結晶成長が可能になる。一方で、Cr 及び Al の平均粒径が小さくなり過ぎると、粉末を固化する際に金属間化合物が生成し易くなる。これを防ぐため、Cr 及び Al の平均粒径は、いずれも $10\mu\text{m}$ 以上であり、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0054] 次に、基材 11 をエッチングする工程 S30 が実施される。この工程 S30 では、まず、ガス排気口 21A よりチャンバー 21 内が所定の圧力まで減圧され、真空状態とされる。次に、ガス供給口 21B から Ar ガスがチャンバー 21 内に導入され、ヒータ 26 により基材 11 が所定の温度に加熱される。そして、基材 11 の表面が Ar イオンにより所定時間エッチングされる。これにより、基材 11 の表面に形成された酸化皮膜などが除去される。なお、この工程 S30 は、本発明の硬質皮膜の製造方法において必須の工程ではなく、省略されてもよい。

[0055] 次に、硬質皮膜 20 を成膜する工程 S40 が実施される。この工程 S40 では、ガス供給口 21B から N_2 ガスを導入することにより、チャンバー 21 内が所定の成膜圧力に調整される。そして、所定のアーク電流を流すことによりターゲット 22A を蒸発させると共に、ステージ 24 を所定の回転速度で回転させる。これにより、蒸発したターゲット材料が基材 11 の表面に堆積し、基材 11 の表面に硬質皮膜 20 が成膜される。

[0056] なお、C, O の元素を含有する硬質皮膜 20 を成膜する場合には、メタンやアセチレンなどの炭化水素ガス、酸素ガスや水蒸気などの含酸素ガスがチャンバー 21 内に導入され、この状態で成膜が行われる。また B を含有する硬質皮膜 20 を成膜する場合であって、ターゲット 22A に B を含有させない場合には、フッ化ホウ素 (BF_3) ガスがチャンバー 21 内に導入されてもよい。

[0057] この工程 S40 では、バイアス電源 25 によってステージ 24 から基材 1

1 に所定のバイアス電圧 V が印加された状態で硬質皮膜 20 が成膜される。具体的には、ステージ 24 から基材 11 に印加するバイアス電圧 V が、 $-316 \leq V \leq -214.3m + 110$ の関係式を満たすように、当該バイアス電圧 V の値が調整される。バイアス電圧 V の下限は、 -310 であってもよいし、 -300 であってもよいし、 $-1666m + 1100$ であってもよいし、 $-1556m + 1022.6$ であってもよいし、 $-1429m + 940.3$ であってもよい。またバイアス電圧の上限は、 $-267m + 147$ であってもよいし、 $-250m + 132.5$ であってもよい。なお、バイアス電圧 V は、直流電圧であってもよいし、交流電圧であってもよい。特に m が 0.70 を超えると、 20 GPa を超える立方晶を形成するためにバイアス電圧の制御が必要である。これは、 m が 0.70 を超えると成膜初期に粗大な立方晶が形成され易くなるためと考えられる。このようなバイアス電圧の制御の観点から、上限式 ($V = -214.3m + 110$) が規定される。

[0058] 図 8 及び図 9 は、硬質皮膜 20 における Al の原子比 m (横軸) と、基材 11 に印加するバイアス電圧 V (縦軸) との関係を示すグラフである。図 8 のグラフ中、(1) は、バイアス電圧 V の上限を示す $V = -214.3m + 110$ の直線である。(1)' は、 $V = -267m + 147$ の直線である。(1)'' は、 $V = -250m + 132.5$ の直線である。(2) は、 $V = -1666m + 1100$ の直線である。(2)' は、 $V = -1556m + 1022.6$ の直線である。(2)'' は、 $V = -1429m + 940.3$ の直線である。

[0059] 図 9 のグラフ中、(1) は、 $V = -1429m + 940.3$ の直線である。(1)' は、 $V = -1556m + 1022.6$ の直線である。(1)'' は、 $V = -1600m + 1053.4$ の直線である。(1)''' は、 $V = -1665m + 1098.9$ の直線である。(2) は、バイアス電圧 V の下限を示す $V = -316$ の直線である。(2)' は、 $V = -310$ の直線である。(2)'' は、 $V = -300\text{ V}$ の直線である。

[0060] 本実施形態では、図 8 のグラフにおいて、直線 (1)、直線 (2)、 $m =$

0.7の直線及び $m=0.85$ の直線により囲まれる領域内の条件によって硬質皮膜20の成膜が行われる。また、直線(1)'、直線(2)'、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.85$ の直線により囲まれる領域内の条件がより好ましく、直線(1)''、直線(2)''、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.85$ の直線により囲まれる領域内の条件がさらに好ましい。

[0061] また図8のグラフに示した成膜条件には限定されない。図9のグラフにおいて、直線(1)、直線(2)、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.85$ の直線により囲まれる領域内の条件によって硬質皮膜20の成膜が行われてもよい。また、直線(1)'、直線(2)'、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.85$ の直線により囲まれる領域内の条件が採用されてもよいし、直線(1)''、直線(2)''、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.845$ の直線により囲まれる領域内の条件が採用されてもよいし、直線(1)'''、直線(2)''、 $m=0.7$ の直線及び $m=0.84$ の直線により囲まれる領域内の条件が採用されてもよい。これにより、ターゲット22Aから蒸発して基材11に入射する荷電粒子を、基材11の近傍に形成される電位勾配によって加速し、エネルギーを付与することができる。このような高エネルギーの荷電粒子を基材11に衝突させ、且つスパッタリングによってさらに皮膜表面のエネルギーを高めることにより、エネルギー的に安定な六方晶が生成せず、準安定相である微細な立方晶が生成する。その結果、 H/E が0.050以上0.120以下であり且つ硬さHが20GPa以上に調整された硬質皮膜20を成膜することができる。

[0062] また図6及び図7に示すように、この工程S40では、磁場発生部材42により、放電面22Bに対して垂直な方向に、ターゲット22Aから基材11に向かって伸びる磁場Mを発生させた状態で硬質皮膜20が成膜される。これにより、放電が安定して持続するようになり、発生するプラズマ（イオン、電子）の揺らぎが少なく均一化される。そして、放電面22Bに対して垂直に延びる磁場M（磁力線）によって発生したプラズマが基材11に到達し易くなり、安定した成膜が可能になる。これにより、硬質皮膜20の安定

且つ均一な形成が可能となり、微細化された立方晶構造を有する硬質皮膜 20 を成膜することができる。特に、図 7 に示すように、カソード冷却面 22C よりも基材 11 側に磁場発生部材 42（永久磁石又は電磁コイル）を配置することにより、ターゲット 22A の放電面 22B に垂直な磁場 M をより容易に発生させることができる。

[0063] <実施形態 2>

次に、本発明の実施形態 2 に係る硬質皮膜被覆部材である金型 50 について、図 10 を参照して説明する。図 10 は、金型 50 において被プレス部材である鋼板 60 が設置された状態を示している。

[0064] 金型 50 は、例えば鋼板 60 の熱間成形に用いられる金型であって、上下方向に互いに離間して配置された上金型 51（第 1 金型）及び下金型 52（第 2 金型）を有している。上金型 51 は凸部 53 を有し、下金型 52 には凸部 53 に沿った形状の凹部 54 が形成されている。上金型 51 及び下金型 52 は、不図示の駆動源からの駆動力により互いに接近する方向又は互いに離間する方向に移動可能に構成されている。図 10 に示すように、加熱された鋼板 60 が下金型 52 の成形面上に設置された状態で上金型 51 を下降させ、凸部 53 によって鋼板 60 をプレスすることにより、鋼板 60 を下金型 52 の凹部 54 に沿った形状に成形することができる。なお、熱間成形加工に限定されず、冷間成形加工が行われてもよい。

[0065] 上金型 51 及び下金型 52 の各々は、金型の本体部分を構成する基材 55，58 と、PVD によって基材 55，58 の表面にコーティングされた硬質皮膜 56，57 と、を有している。この硬質皮膜 56，57 は、上記実施形態 1 と同様に、 $A_1mC_{r1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ （ $0.68 \leq m \leq 0.85$ ）の組成式からなると共に立方晶岩塩型の結晶構造を有し、 H/E が 0.050 以上 0.120 以下で且つ硬さ H が 20 GPa 以上に調整された耐摩耗性に優れたものとなっている。このため、上記実施形態 1 において例示した切削工具だけでなく、金型 50 のような塑性加工用治工具においても優れた耐摩耗性の効果を発現することができる。なお、金型 50 は、図 10 に示

す曲げ型に限定されず、抜き型、絞り型又は圧縮型などの他のプレス金型であってもよい。

[0066] <その他実施形態>

次に、本発明のその他実施形態について説明する。

[0067] 本発明の硬質皮膜被覆部材は、切削工具や金型以外にも、耐摩耗性が要求される種々の機械部品においても適用することができる。例えば、ピストンリングやバルブなどの摺動部品にも適用することができる。

[0068] 上記実施形態1において、図3に示すように基材11と硬質皮膜20とが直接接触する場合に限定されず、密着性向上のための下地層が基材11と硬質皮膜20との間に形成されてもよい。下地層としては、TiAlN、CrN又はTiNなどの材料からなるものが挙げられる。

[0069] 上記実施形態1, 2において、Cの原子比 x は $0.05 \leq x < 0.5$ の範囲外であってもよい。またBの原子比 y は、0.01未満であってもよい。またOの原子比 z は、 $z < 0.10$ の範囲外であってもよい。

[0070] 上記実施形態1では、アークイオンプレーティングにより硬質皮膜20を成膜する場合について説明したがこれに限定されず、例えばスパッタリングなど他の物理蒸着法によって成膜してもよい。

実施例

[0071] 硬質皮膜の耐摩耗性について、本発明の効果を確認する実験を行った。

[0072] (実施例1)

[硬質皮膜の成膜]

まず、Al含有量(原子比)が異なる種々のターゲット22Aを準備し、且つ、基材11に印加されるバイアス電圧(基材バイアス)Vを変化させて硬質皮膜20の成膜を行った。ターゲット22AのAl原子比 m 及び基材バイアスVの条件は、下記の表1(No. 1~25)に示す通りである。また成膜には、図5~図7を参照して説明した成膜装置2を使用した。

[0073] まず、基材11として、鏡面の超硬試験片(13mm×13mm×5mm厚)を準備した。そして、基材11をエタノール中にて超音波洗浄し、チャ

ンバー 21 内に導入し、ステージ 24 上にセットした。また表 1 に示す成分組成の A l C r からなるターゲット 22 A を準備し、アーク電源 22 のマイナス側に接続した。ターゲット 22 A としては、ターゲット径 100 mm ϕ のものを使用した。

[0074] 次に、チャンバー 21 内を 5×10^{-3} Pa まで排気し、ヒータ 26 により基材 11 を 500℃ まで加熱した後、A r イオンによるエッチングを 5 分間行った。その後、チャンバー 21 内が 4 Pa になるまで窒素ガスを導入した。そして、150 A の放電電流によりターゲット 22 A を蒸発させると共にステージ 24 を 5 r p m の回転速度で回転させることにより、基材 11 の表面に硬質皮膜 20 を成膜した。このとき、バイアス電源 25 により基材 11 に印加するバイアス電圧 V を、下記の表 1 の通り制御した。バイアス電源 25 としては、直流電源を用いた。硬質皮膜 20 の膜厚は、3 μ m とした。

[0075] [硬さ・ヤング率の測定]

成膜後の硬質皮膜 20 について、ナノインデントーを用いて硬さ H (G P a) 及びヤング率 E (G P a) を測定し、H / E の値を算出した。

[0076] 硬さは、硬質皮膜 20 が形成された超硬試験片を用いて、ナノインデントー試験により測定した。ナノインデントーによる測定には、株式会社エリオニクス製 E N T - 1100 を装置として用い、インデントーにはベルコビッチ型の三角錐圧子を使用した。まず、2 m N、5 m N、7 m N、10 m N 及び 20 m N の 5 つの荷重条件によって各々 5 点の荷重負荷曲線を測定した。そして、S A W A 等により提案された、装置のコンプライアンスと圧子先端形状を補正する方法 (J. M a t e r. R e s. V o l. 16, N o. 11, 2001, 3084) によりデータの補正を行った。このようにして求められた硬さ及びヤング率から H / E の値を算出した。

[0077] [X線回折測定]

各サンプルについて、基材 11 上に形成された硬質皮膜 20 の結晶性を、X線回折 (C u K α 線、40 k V - 40 m A、 $\theta - 2\theta$ 、発散スリット 1°、発散縦制限スリット 10 m m、散乱スリット 1°、受光スリット 0.15

mm、モノクロ受光スリット0.8mm)により調査した。硬質皮膜20における立方晶(111)面に基づくピークは、X線回折パターンにおいて回折角度(2θ)が38°付近(36~39°)に観測された。このピークの存在により、立方晶の生成を確認した。また当該ピークの半値幅(FWHM: Full Width Half Maximum)を計算により算出した。また回折角度59°付近において六方晶由来の(110)面に基づくピークが認められた場合は、皮膜が完全に六方晶化していると判断した。下記の表1において、完全な六方晶化が認められた場合には、「hcp(hexagonal close-packed)」の欄に「X」印を付している。また、立方晶(111)面に基づくピークの位置及び半値幅(FWHM)により、シュラーの式($t = \lambda / B \cos \theta$)を用いて、結晶子サイズt(Å)を算出した。λはX線の波長(Å)、Bは半値幅(ラジアン)、θはピーク位置2θ(ラジアン)をそれぞれ示す。

[0078] [エロージョン率測定]

MSE(Micro Slurry-Jet Erosion)試験により、硬質皮膜20の耐摩耗性を確認した。硬質皮膜20を超硬合金製の基材11上に成膜した各サンプルについて、MSE試験によりエロージョン率を測定し、耐摩耗性を評価した。MSE試験は、#8000(平均粒径1.2μm)の不定形アルミナ粒子を含有するスラリー(3mass%)を使用し、投射距離10mm、投射角度90°、投射圧力0.390MPa(±0.002以内)の条件で行った。そして、一定時間スラリーを投射し、触針式粗さ計を用いて投射痕を測定することによりエロージョン深さを求め、エロージョン率(μm/min)を算出した。エロージョン率が 3.0×10^{-2} μm/min以下のものを合格とした。

[0079]

[表1]

実施例													
No	実施例 比較例	基材バィアス/V	Al原子比m	硬さH/GPa	ヤング率E/GPa	H/E(-)	XRD				MSE試験		
							hcp	FWHM C(111)/degree	2θ /degree C(111)	結晶子 / Å	エロージョン率/×10 ⁻³ μm/min		
1	比較例	0	0.71	16.7	289.7	0.0575	×	-	-	-	-	3.3	
2	実施例	-100	0.71	31.3	544.2	0.0575	○	0.270	37.68	346		2.1	
3	実施例	-280	0.71	30.4	539.0	0.0564	○	0.285	37.92	328		2.0	
4	比較例	-40	0.72	15.5	298.8	0.0520	×	-	-	-	-	3.2	
5	実施例	-100	0.72	27.7	483.2	0.0573	○	0.318	37.82	294		2.1	
6	実施例	-150	0.75	31.9	554.6	0.0575	○	0.312	38.07	300		2.2	
7	実施例	-250	0.75	31.4	563.7	0.0557	○	0.297	38.24	314		2.2	
8	比較例	-40	0.77	15.3	307.9	0.0498	×	-	-	-	-	3.4	
9	比較例	-55	0.77	17.6	319.6	0.0550	×	-	-	-	-	3.3	
10	実施例	-200	0.77	32.2	564.2	0.0571	○	0.313	38.09	299		2.1	
11	実施例	-250	0.77	31.6	556.2	0.0568	○	0.286	38.06	326		2.1	
12	実施例	-300	0.77	32.5	583.5	0.0557	○	0.320	37.94	292		2.0	
13	比較例	-55	0.78	16.2	305.7	0.0531	×	-	-	-	-	3.5	
14	実施例	-200	0.78	31.2	552.1	0.0566	○	0.301	38.21	310		2.3	
15	比較例	-55	0.81	18.1	330.0	0.0548	×	-	-	-	-	3.3	
16	実施例	-250	0.81	31.7	554.3	0.0571	○	0.308	38.15	303		1.6	
17	実施例	-300	0.81	31.8	564.5	0.0564	○	0.292	38.20	320		2.5	
18	比較例	-55	0.84	15.3	276.3	0.0554	×	-	-	-	-	3.4	
19	比較例	-70	0.84	19.4	348.3	0.0558	×	-	-	-	-	3.2	
20	実施例	-300	0.84	33.9	586.1	0.0578	○	0.313	38.14	299		2.1	
21	比較例	-70	0.87	16.5	342.6	0.0480	×	-	-	-	-	3.5	
22	比較例	-100	0.87	18.0	330.6	0.0543	×	-	-	-	-	3.4	
23	比較例	-200	0.87	18.5	338.5	0.0545	×	-	-	-	-	3.2	
24	比較例	-250	0.87	16.8	331.7	0.0505	×	-	-	-	-	3.2	
25	比較例	-300	0.87	16.5	327.7	0.0503	×	-	-	-	-	3.3	

[0080]

[考察]

上記試験の結果、H/Eが0.050未満のサンプルではエロージョン率

が $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$ を超えたのに対し、 H/E が 0.050 以上 0.058 未満で且つ硬さ H が 20GPa 以上のサンプルではいずれもエロージョン率が $3.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$ 以下となり、耐摩耗性が向上することが分かった。

[0081] また Al 含有量が $0.7 < m \leq 0.85$ の範囲では、バイアス電圧（絶対値）の低下と共にエロージョン率が高くなり、耐摩耗性に低下した。これは、皮膜表面に与えられるエネルギーが小さくなり、六方晶が生成したためであると考えられる。一方、 Al 含有量が高い場合（ $m = 0.87$ ）では、六方晶の皮膜となり、硬さが低下するため、耐摩耗性に劣った。

[0082] また、バイアス電圧が上限（ $-1429\text{m} + 940.3$ ）を超える場合には、 Al 含有量が $0.70 < m \leq 0.85$ の範囲内であっても六方晶が形成され、耐摩耗性に劣った。またバイアス電圧が下限（ -316V ）を下回る場合には、スパッタリングの作用が大きくなったため、評価可能な皮膜を形成することができなかった。図9のグラフにおいて、丸印が表1のNo. 1～25の実施例に相当し、「×」が比較例に相当する。この結果より、 Al 含有量が $0.7 < m \leq 0.85$ の範囲内であり且つバイアス電圧 V が $-316 \leq V \leq -1429\text{m} + 940.3$ の範囲内で成膜することにより、 H/E が 0.050 以上 0.058 未満で且つ硬さ H が 20GPa 以上に調整された耐摩耗性に優れる硬質皮膜20を成膜可能であることが分かった。

[0083] （実施例2）

ターゲット22Aの Al 原子比 m 及び基材バイアス V の条件を下記の表2及び表3（No. 1～47）に示す通りに調整し、上記実施例1と同様の試験を行った。

[0084]

[表2]

実施例

No	基材 パイアス/V	Al原子比 _m	硬さH/GPa	ヤング率E/GPa	H/E	XRD				MSE試験 エロージョン率 × 10 ⁻² μm/min	実施例/比較例
						hcp	FWHM_C(111)/degree	2θ/degreeC(111)	結晶子/Å		
1	0	0.68	25.0	477.4	0.0524	○	0.264	38.22	354	3.0	実施例
2	-20	0.68	27.4	532.3	0.0515	○	0.308	38.20	303	2.8	実施例
3	-40	0.68	29.0	564.2	0.0513	○	0.268	38.05	349	2.6	実施例
4	-70	0.68	29.4	556.2	0.0529	○	0.289	37.48	322	2.5	実施例
5	-100	0.68	29.6	562.9	0.0527	○	0.253	37.59	369	2.2	実施例
6	0	0.71	16.7	289.7	0.0575	×	-	-	-	3.3	比較例
7	-40	0.71	25.8	490.0	0.0527	○	0.318	38.25	294	2.2	実施例
8	-55	0.71	30.4	498.3	0.0610	○	0.403	37.74	232	1.5	実施例
9	-70	0.71	30.4	495.3	0.0614	○	0.415	37.53	225	1.5	実施例
10	-100	0.71	31.3	544.2	0.0575	○	0.270	37.68	346	2.1	実施例
11	-40	0.72	15.5	298.8	0.0520	×	-	-	-	3.2	比較例
12	-55	0.72	28.0	412.4	0.0678	○	0.450	37.97	208	1.4	実施例
13	-70	0.72	28.3	427.2	0.0662	○	0.441	37.62	212	1.5	実施例
14	-100	0.72	27.7	483.2	0.0573	○	0.318	37.82	294	2.1	実施例
15	-40	0.75	25.4	481.7	0.0527	×	-	-	-	3.5	比較例
16	-55	0.75	28.3	487.9	0.0581	○	0.336	37.71	278	1.5	実施例
17	-70	0.75	28.5	443.2	0.0642	○	0.462	37.64	202	1.4	実施例
18	-100	0.75	29.5	458.2	0.0643	○	0.422	37.78	221	1.6	実施例
19	-150	0.75	31.9	554.6	0.0575	○	0.312	38.07	300	2.2	実施例
20	-40	0.77	15.3	307.9	0.0498	×	-	-	-	3.4	比較例
21	-55	0.77	17.6	319.6	0.0550	×	-	-	-	3.3	比較例
22	-70	0.77	26.5	438.3	0.0604	○	0.838	37.63	111	1.4	実施例
23	-100	0.77	26.6	407.7	0.0653	○	0.597	37.78	156	1.5	実施例
24	-150	0.77	31.6	486.4	0.0650	○	0.602	37.98	155	1.5	実施例
25	-200	0.77	32.2	564.2	0.0571	○	0.313	38.09	299	2.1	実施例

[0085]

[表3]

実施例

No	基材バイアス/V	Al原子比m	硬さH/GPa	ヤング率E/GPa	H/E	XRD				MSE試験 エロージョン率 $\times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$	実施例/比較例
						hcp	FWHM_C(111)/degree	$2\theta/\text{degree}$ C(111)	結晶子/Å		
26	-55	0.78	16.2	305.7	0.0531	×	-	-	-	3.5	比較例
27	-70	0.78	26.9	445.2	0.0604	○	0.448	37.66	208	1.7	実施例
28	-100	0.78	27.4	415.5	0.0659	○	0.563	37.94	166	1.5	実施例
29	-150	0.78	28.4	420.0	0.0675	○	0.545	38.17	172	1.6	実施例
30	-200	0.78	31.2	552.1	0.0566	○	0.301	38.21	310	2.3	実施例
31	-55	0.81	18.1	330.0	0.0548	×	-	-	-	3.3	比較例
32	-70	0.81	26.3	453.6	0.0580	○	0.376	37.98	249	1.9	実施例
33	-100	0.81	29.4	423.8	0.0694	○	0.844	38.00	111	1.4	実施例
34	-200	0.81	30.3	436.8	0.0695	○	0.780	37.95	120	1.4	実施例
35	-250	0.81	31.7	554.3	0.0571	○	0.308	38.15	303	1.6	実施例
36	-300	0.81	31.8	564.5	0.0564	○	0.292	38.20	320	2.5	実施例
37	-55	0.84	15.3	276.3	0.0554	×	-	-	-	3.4	比較例
38	-70	0.84	19.4	348.3	0.0558	×	-	-	-	3.2	比較例
39	-100	0.84	26.9	358.9	0.0749	○	0.628	37.82	149	1.6	実施例
40	-200	0.84	29.0	463.1	0.0625	○	0.656	38.11	142	1.7	実施例
41	-250	0.84	30.0	506.3	0.0593	○	0.732	38.15	128	1.8	実施例
42	-300	0.84	33.9	586.1	0.0578	○	0.313	38.14	299	2.1	実施例
43	-70	0.87	16.5	342.6	0.0480	×	-	-	-	3.5	比較例
44	-100	0.87	18.0	330.6	0.0543	×	-	-	-	3.4	比較例
45	-200	0.87	18.5	338.5	0.0545	×	-	-	-	3.2	比較例
46	-250	0.87	16.8	331.7	0.0505	×	-	-	-	3.2	比較例
47	-300	0.87	16.5	327.7	0.0503	×	-	-	-	3.3	比較例

[0086] [考察]

上記試験の結果、 H/E が0.058未満のサンプルではエロージョン率が $3.0 \times 10^{-2} \mu m/min$ 以下ではあるものの $2.0 \times 10^{-2} \mu m/min$ を超えたのに対し、 H/E が0.058以上のサンプルではいずれもエロージョン率が $2.0 \times 10^{-2} \mu m/min$ 以下となり、耐摩耗性がさらに向上することが分かった。

[0087] また、Al含有量が低い場合 ($m=0.68$) では、バイアス電圧の低下と共にエロージョン率も低下したが、これに比べてAl含有量が $0.70 < m \leq 0.85$ の場合には耐摩耗性がより向上した。これは、ヤング率が小さくなり、皮膜が割れ難くなったためと考えられる。一方、Al含有量が高い場合 ($m=0.87$) では、六方晶の皮膜となり、硬さが低下するため、耐摩耗性に劣った。

[0088] また、バイアス電圧が上限 ($-214.3m + 110$) を超える場合には、Al含有量が $0.7 < m \leq 0.85$ の範囲内であっても六方晶が形成され、耐摩耗性に劣った。またバイアス電圧が下限 ($-1666m + 1100$) を下回る場合に比べて、当該下限以上である場合には耐摩耗性がより向上した。図8のグラフにおいて、「○」が表2, 3のNo. 1~47の実施例に相当し、「×」が比較例に相当する。この結果より、Al含有量が $0.7 < m \leq 0.85$ の範囲内であり且つバイアス電圧 V が $-1666m + 1100 \leq V \leq -214.3m + 110$ の範囲内で成膜することにより、 H/E が0.058以上0.120以下に調整された耐摩耗性に優れる硬質皮膜20を成膜可能であることが分かった。

[0089] (実施例3)

C, B, Oの元素を含有する硬質皮膜20を成膜した点以外は、上記実施例1と同様である。上記実施例1において、成膜中の窒素ガスに、メタン (CH_4) ガス、酸素 (O) ガスを導入することにより、皮膜内にC, Oを添加した。またホウ素 (B) は、ターゲット22Aに入れることにより添加した。Al含有量は71at%とし、基材11に印加するバイアス電圧は-20

0 Vとした。硬質皮膜20の各評価方法は、上記実施例1と同様にした。試験結果を下記の表4に示す。また表4のNo. 1の結果を図9のグラフ中の丸印により示す。

[0090]

[表4]

No.	実施例/比較例	原子比					硬さ H/GPa	ヤング率 E/GPa	H/E	XRD			結晶子サイズ		MSE試験	
		Al	C	N	B	O				hcp	FWHM _{C(111)} /degree	2θ/degree	t/Å	エロージョン率 / × 10 ⁻² μm/min		
1	実施例	0.71	0.00	1.00	0.00	0.00	26.7	485.7	0.0550	○	0.286	37.6263	326		2.5	
2	実施例	0.71	0.30	0.70	0.00	0.00	30.5	555.6	0.0549	○	0.429	38.0943	218		2.4	
3	比較例	0.71	0.60	0.40	0.00	0.00	28.1	572.0	0.0491	○	0.346	37.6512	270		3.7	
4	実施例	0.71	0.00	0.90	0.10	0.00	31.0	536.0	0.0578	○	0.503	37.8214	186		2.3	
5	比較例	0.71	0.00	0.85	0.15	0.00	26.8	589.7	0.0455	○	2.569	38.1076	36		3.6	
6	実施例	0.71	0.00	0.94	0.00	0.06	32.3	622.8	0.0518	○	0.322	38.1702	291		2.4	
7	比較例	0.71	0.00	0.90	0.00	0.10	18.4	495.3	0.0372	○	0.473	37.8691	197		4.2	
8	実施例	0.71	0.10	0.85	0.05	0.00	31.1	572.0	0.0544	○	0.678	38.3241	138		2.2	

[0091] C含有量が0.5以上になると（N o. 3）、0.5未満の場合（N o. 2）に比べてエロージョン率が高くなり、耐摩耗性に劣った。これは、皮膜のヤング率が上がり、皮膜が割れ易くなったためであると考えられる。またB含有量が0.1を超えると（N o. 5）、結晶粒の微細化が進行し過ぎるため、0.1以下の場合（N o. 4）に比べて硬さが低下した。また半値幅（FWHM）が大きくなり、結晶粒ごと脱落し易くなったため、耐摩耗性に劣った。またO含有量が0.1以上の場合（N o. 7）、皮膜が軟化し過ぎるため、0.10未満の場合（N o. 6）に比べて耐摩耗性に劣った。

[0092] （実施例4）

C, B, Oの元素を含有する硬質皮膜20を成膜した点以外は、上記実施例1と同様である。上記実施例1において、成膜中の窒素ガスに、メタン（ CH_4 ）ガス、酸素（O）ガスを導入することにより、皮膜内にC、Oを添加した。またホウ素（B）は、ターゲット41に入れることにより添加した。Al含有量は77 at %とし、基材11に印加するバイアス電圧は-100 Vとした。硬質皮膜20の各評価方法は、上記実施例1と同様にした。試験結果を下記の表5に示す。

[0093]

[表5]

No.	原子比				硬さ	ヤング率 E/GPa	H/E	XRD		結晶子サイズ		MSE試験 エロージョン率 / $\times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$	実施例/比較例
	Al	C	N	B	O	H/GPa		hcp	FWHM_C(111) /degree	2θ /degree	t/Å		
1	0.77	0.00	1.00	0.00	0.00	26.6	407.7	0.0553	○	0.597	37.7836	156	実施例
2	0.77	0.10	0.90	0.00	0.00	28.5	474.6	0.0600	○	0.586	37.5985	159	実施例
3	0.77	0.25	0.75	0.00	0.00	30.5	506.3	0.0602	○	0.554	38.1854	169	実施例
4	0.77	0.45	0.55	0.00	0.00	31.6	513.9	0.0614	○	0.403	37.5728	231	実施例
5	0.77	0.60	0.40	0.00	0.00	34.5	651.0	0.0530	○	0.247	38.0457	378	実施例
6	0.77	0.00	0.95	0.05	0.00	27.5	421.3	0.0654	○	0.490	37.6092	191	実施例
7	0.77	0.00	0.90	0.10	0.00	25.4	387.0	0.0657	○	0.402	37.6929	232	実施例
8	0.77	0.00	0.85	0.15	0.00	23.6	426.1	0.0553	○	2.494	38.1691	37	比較例
9	0.77	0.00	0.98	0.00	0.02	26.7	410.7	0.0651	○	0.502	37.6766	186	実施例
10	0.77	0.00	0.94	0.00	0.06	25.9	431.0	0.0601	○	0.540	37.6665	173	実施例
11	0.77	0.00	0.90	0.00	0.10	18.5	368.1	0.0502	○	0.310	37.7294	301	比較例
12	0.77	0.25	0.70	0.05	0.00	30.4	489.3	0.0622	○	0.559	37.6481	167	実施例

[0094] C含有量が0.5以上である場合（N o. 5）に比べて、C含有量が0.5未満の場合（N o. 1～4）にはエロージョン率が低くなり、耐摩耗性が向上した。これは、皮膜の硬さ及びヤング率が共に下がり、皮膜が割れ難くなったためであると考えられる。またB含有量が0.1を超えると（N o. 8）、結晶粒の微細化が進行し過ぎるため、0.1以下の場合（N o. 6, 7）に比べて硬さが低下した。また半値幅（FWHM）が大きくなり、結晶粒ごと脱落し易くなったため、耐摩耗性に劣った。またO含有量が0.1以上の場合（N o. 11）、皮膜が軟化し、耐摩耗性に劣った。

請求の範囲

- [請求項1] Al 、 Cr 及び N を含有する硬質皮膜であって、
 $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなり、
 前記組成式において、 m は Al 、 Cr の合計に対する Al の原子比、 $1-m$ は Al 、 Cr の合計に対する Cr の原子比、 $1-x-y-z$ は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する N の原子比、 x は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する C の原子比、 y は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する B の原子比、 z は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する O の原子比をそれぞれ示し、
 $0.68 \leq m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされており、
 立方晶岩塩型の結晶構造を有し、
 前記硬質皮膜の硬さを H (GPa)、前記硬質皮膜のヤング率を E (GPa)としたときに、ヤング率に対する硬さの比である H/E が 0.050 以上 0.120 以下であり且つ H が 20 GPa以上であることを特徴とする、硬質皮膜。
- [請求項2] H/E が 0.058 以上であることを特徴とする、請求項1に記載の硬質皮膜。
- [請求項3] $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、前記立方晶岩塩型の結晶構造の (111) 面に基づくピークの半値幅が 0.25° 以上 1.00° 以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の硬質皮膜。
- [請求項4] 前記半値幅が 0.32° 以上であることを特徴とする、請求項3に記載の硬質皮膜。
- [請求項5] C の原子比 x が $0.05 \leq x < 0.5$ の関係式を満たすことを特徴とする、請求項1、2又は4に記載の硬質皮膜。
- [請求項6] B の原子比 y が $0.01 \leq y \leq 0.10$ の関係式を満たすことを特徴とする、請求項1、2又は4に記載の硬質皮膜。

[請求項7] O の原子比 z が $0 < z < 0.10$ の関係式を満たすことを特徴とする、請求項1、2又は4に記載の硬質皮膜。

[請求項8] 基材と、
前記基材の表面に形成された請求項1、2又は4に記載の硬質皮膜と、を備えた、硬質皮膜被覆部材。

[請求項9] $Al_mCr_{1-m}N_{1-x-y-z}C_xB_yO_z$ の組成式からなり、立方晶岩塩型の結晶構造を有する硬質皮膜を基材の表面に形成する硬質皮膜の製造方法であって、

前記組成式において、 m は Al 、 Cr の合計に対する Al の原子比、 $1-m$ は Al 、 Cr の合計に対する Cr の原子比、 $1-x-y-z$ は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する N の原子比、 x は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する C の原子比、 y は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する B の原子比、 z は N 、 C 、 B 、 O の合計に対する O の原子比をそれぞれ示し、

$0.70 < m \leq 0.85$ 、 $y \leq 0.10$ の関係式が満たされており、

前記基材をステージ上に設置する工程と、
前記硬質皮膜の成分組成を有するターゲットを設置する工程と、
前記ターゲットを蒸発させることにより、前記基材の表面に前記硬質皮膜を成膜する工程と、を備え、

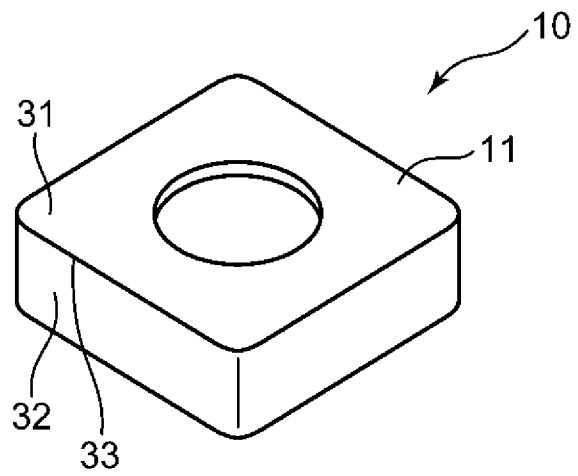
前記硬質皮膜を成膜する工程では、前記ステージから前記基材に印加するバイアス電圧 V が、 $-316 \leq V \leq -214.3m + 110$ の関係式を満たすように、前記基材にバイアス電圧を印加しつつ前記硬質皮膜を成膜することを特徴とする、硬質皮膜の製造方法。

[請求項10] 前記バイアス電圧 V が、 $-1666m + 1100 \leq V$ 、の関係式を満たすことを特徴とする、請求項9に記載の硬質皮膜の製造方法。

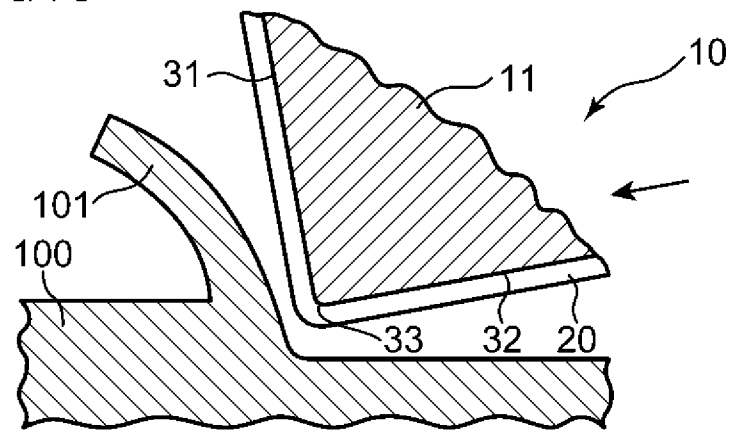
[請求項11] 前記硬質皮膜を成膜する工程において、前記ターゲットの放電面に対して垂直な方向に磁場を発生させることを特徴とする、請求項9又

は 10 に記載の硬質皮膜の製造方法。

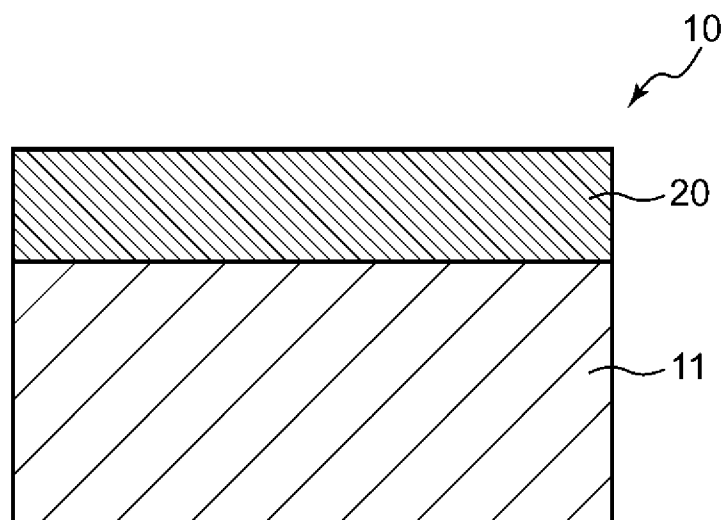
[図1]



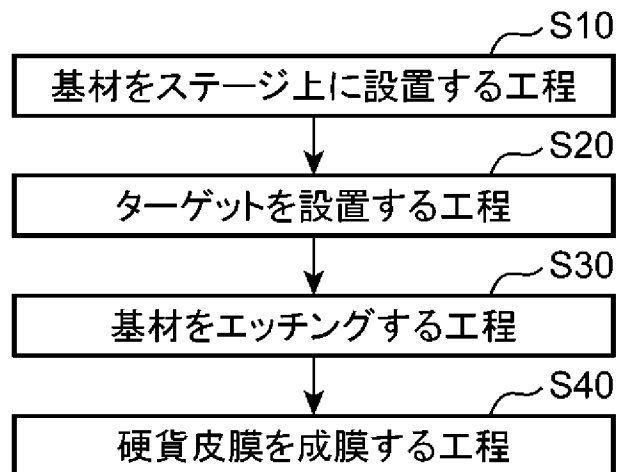
[図2]



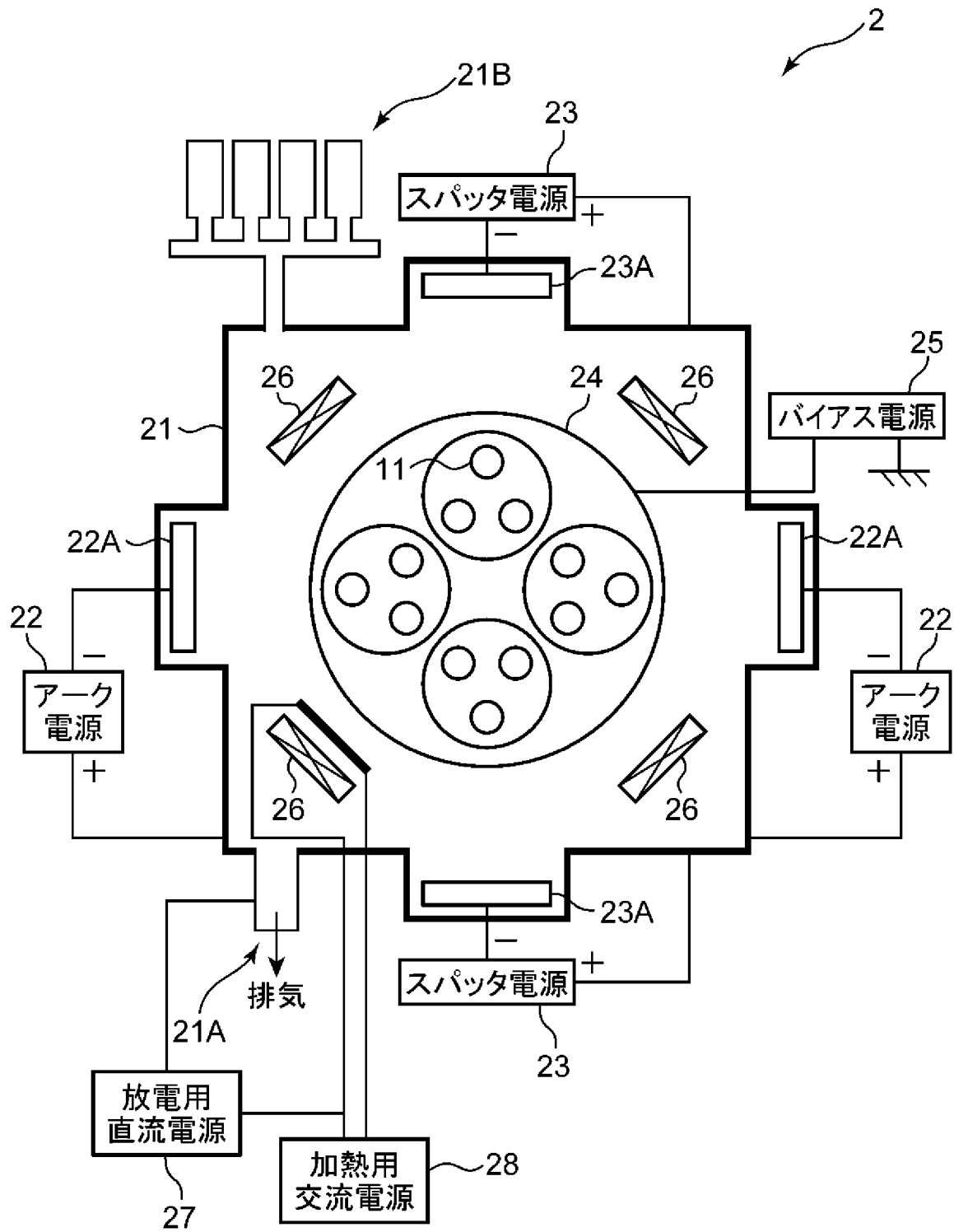
[図3]



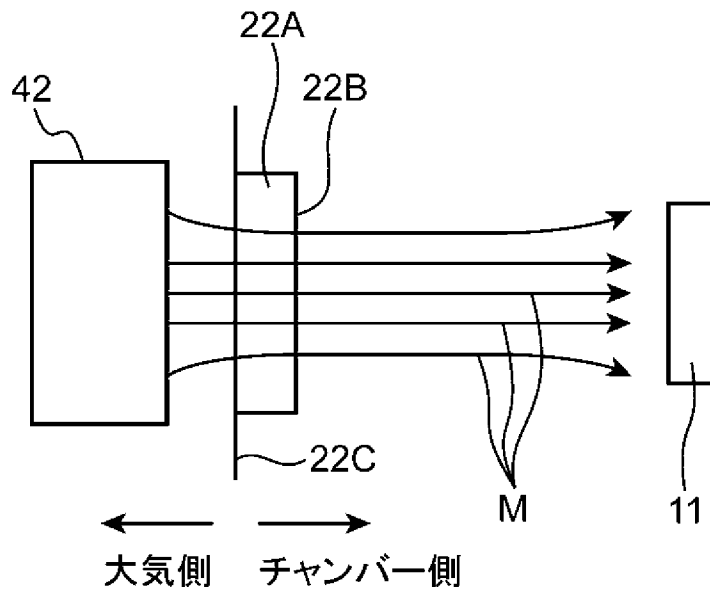
[図4]



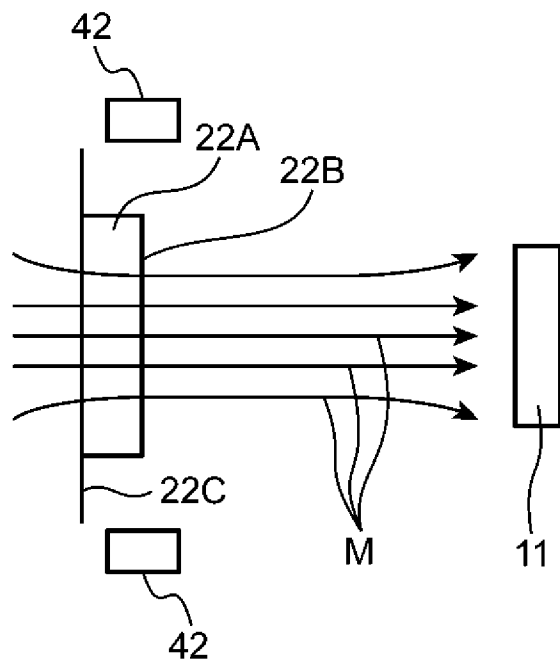
[図5]



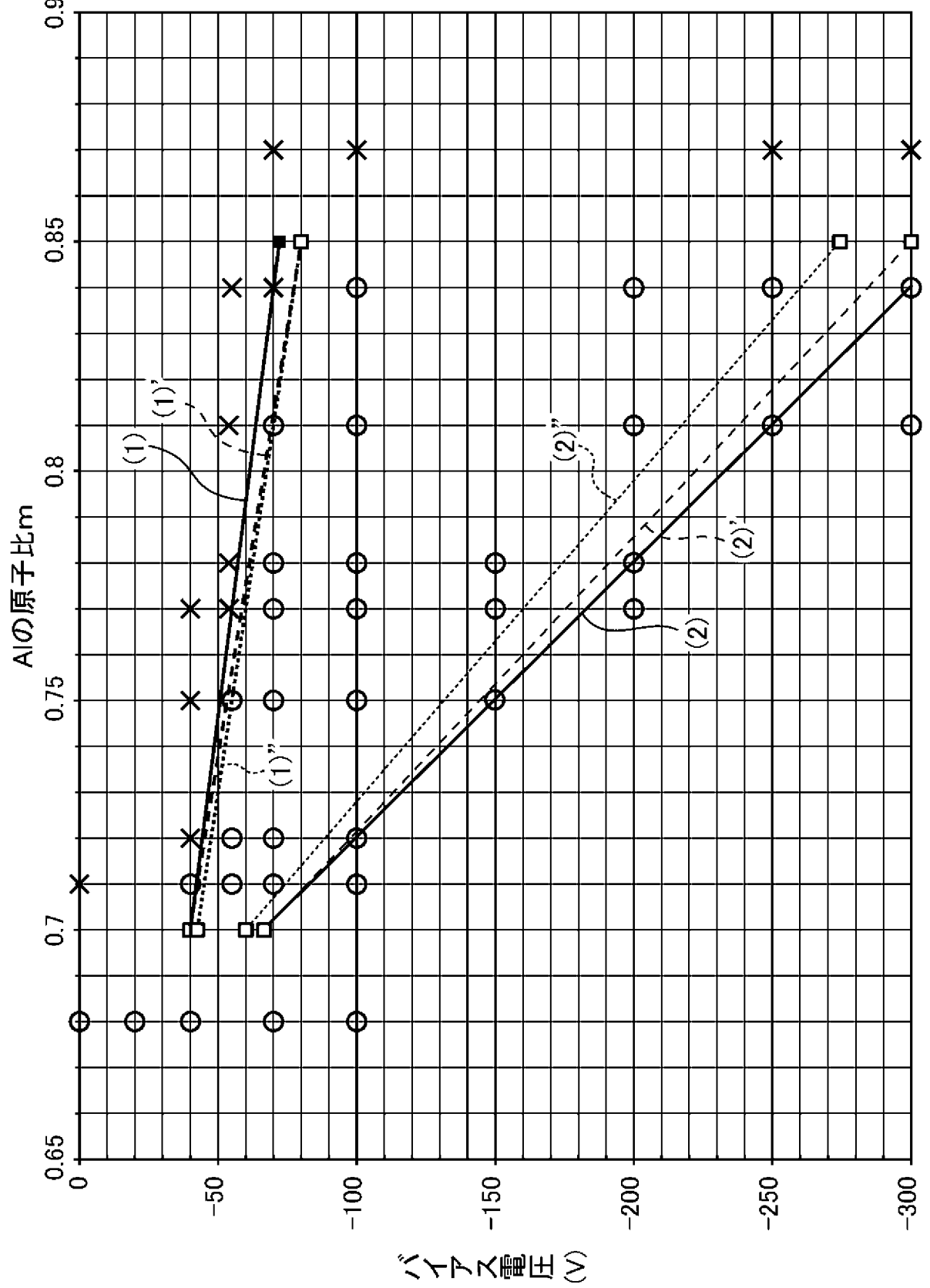
[図6]



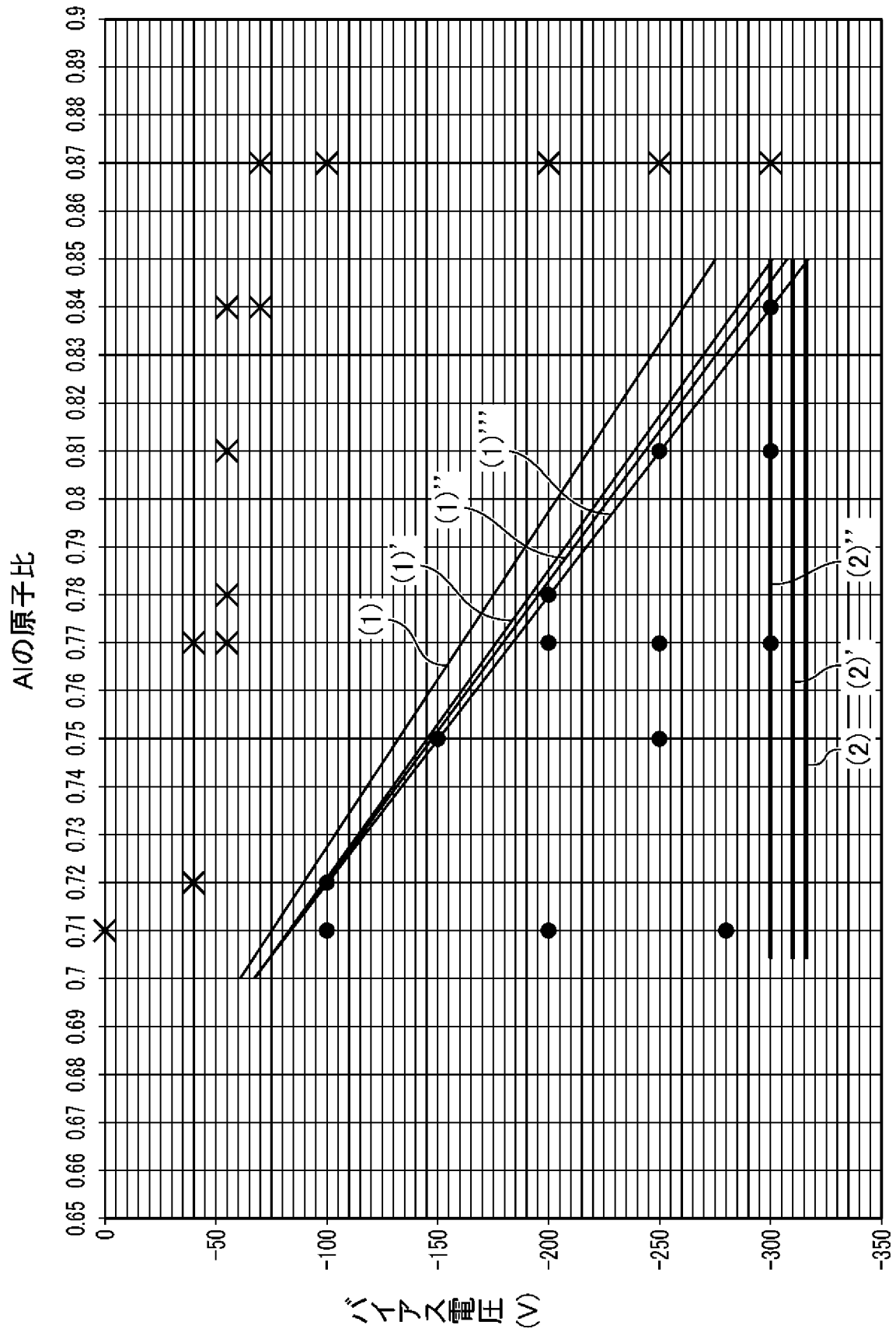
[図7]



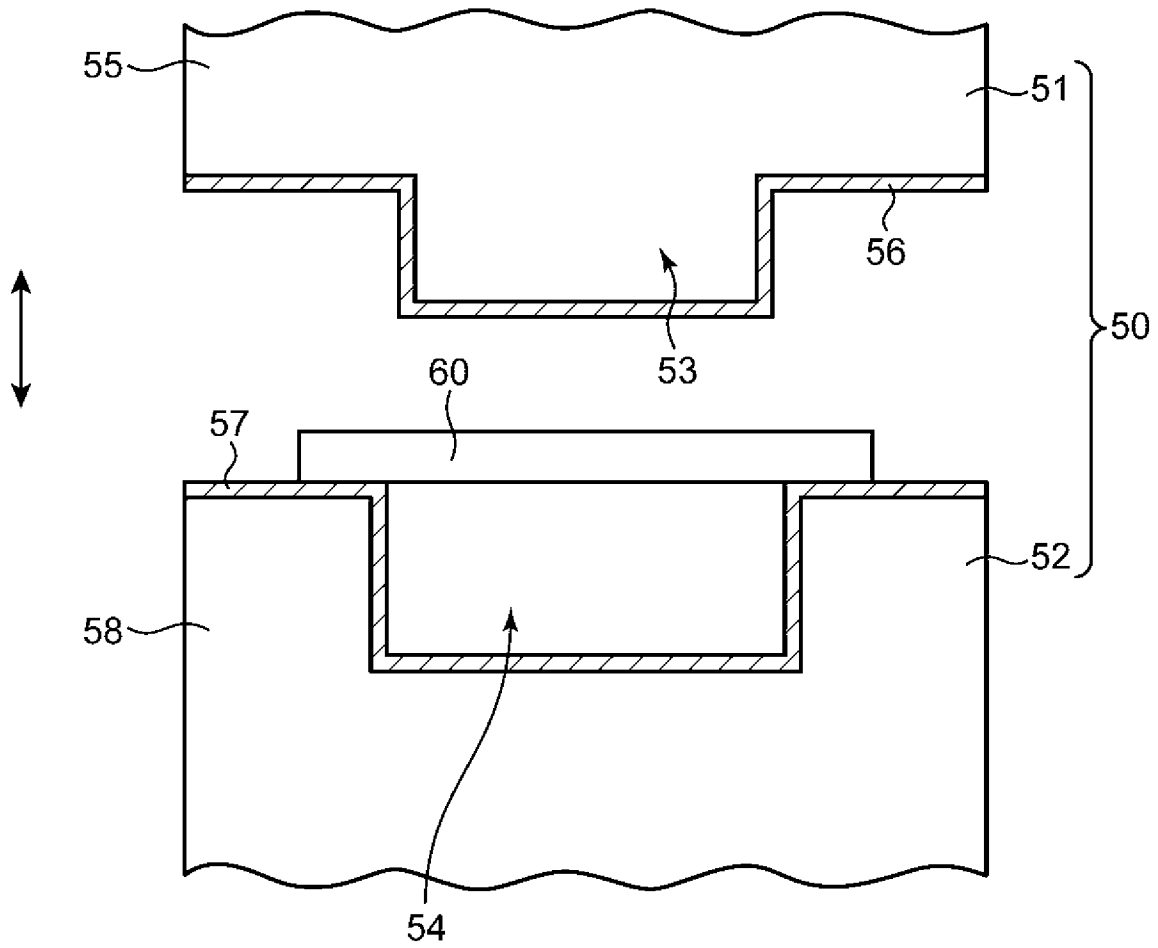
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/06(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, B23G5/06(2006.01)i, C23C14/32(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)

C23C14/00-14/58, B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, B23G5/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2004-268250 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), claim 1; paragraphs [0008] to [0009], [0012], [0014] to [0015]; fig. 5 (Family: none)	1-10 11
X Y	JP 2014-91169 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 May 2014 (19.05.2014), claim 1; paragraphs [0024], [0029], [0034], [0036] (Family: none)	1-4, 8-10 11

☒ 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
31 May 2017 (31.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-344148 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; paragraphs [0032] to [0039], [0051]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-5, 7-11
Y	JP 2003-71611 A (Kobe Steel, Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), claim 11; fig. 1 to 3 & US 2002/0168552 A1 claim 12; fig. 2 to 4 & EP 1219723 A2 & KR 10-2002-0055444 A & CN 1362309 A	11
A	JP 2006-524748 A (Unaxis Balzers AG.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims 1, 17; paragraphs [0007] to [0032], [0040] to [0046], [0085] & US 2005/0003239 A1 claims 1, 16; paragraphs [0011] to [0037], [0044] to [0070]; tables 1 to 3 & WO 2004/059030 A2 & EP 1627094 A2 & KR 10-2006-0005397 A & CN 101550529 A	1-11
A	WO 2012/173236 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; table 1 & US 2014/0200132 A1 claims; table 1 & JP 2013-19051 A & EP 2722415 A1 & CA 2831780 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/06(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, B23G5/06(2006.01)i, C23C14/32(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 (IPC))

Int.Cl. C23C14/00-14/58, B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, B23G5/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 2004-268250 A (日立ツール株式会社) 2004. 09. 30, 請求項 1, [0008] - [0009], [0012], [0014] - [0015], 図 5 (ファミリーなし)	1-10 11
X Y	JP 2014-91169 A (三菱マテリアル株式会社) 2014. 05. 19, 請求項 1, [0024], [0029], [0034], [0036] (ファミリーなし)	1-4, 8-10 11

☑ 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

31. 05. 2017

国際調査報告の発送日

13. 06. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
X	JP 2005-344148 A (住友電気工業株式会社) 2005.12.15, 特許請求の範囲, [0032] - [0039], [0051], 実施例1-3 (ファミリーなし)	1-5, 7-11
Y	JP 2003-71611 A (株式会社神戸製鋼所) 2003.03.12, 請求項11, 図1-3 & US 2002/0168552 A1, claim 12, Figs.2-4 & EP 1219723 A2 & KR 10-2002-0055444 A & CN 1362309 A	11
A	JP 2006-524748 A (ユナキス・バルツェルス・アクチェンゲゼルシャフト) 2006.11.02, 請求項1, 17, [0007] - [0032], [0040] - [0046], [0085] & US 2005/0003239 A1, Claims 1, 16, [0011]-[0037], [0044]-[0070], Tables 1-3, & WO 2004/059030 A2 & EP 1627094 A2 & KR 10-2006-0005397 A & CN 101550529 A	1-11
A	WO 2012/173236 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2012.12.20, 請求の範囲, 表1 & US 2014/0200132 A1, claims, Table 1 & JP 2013-19051 A & EP 2722415 A1 & CA 2831780 A	1-11