

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5815678号
(P5815678)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)C 23 C 14/24
C 23 C 14/06E
C

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2013-508328 (P2013-508328)
 (86) (22) 出願日 平成23年5月2日(2011.5.2)
 (65) 公表番号 特表2013-528704 (P2013-528704A)
 (43) 公表日 平成25年7月11日(2013.7.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/AT2011/000209
 (87) 國際公開番号 WO2011/137472
 (87) 國際公開日 平成23年11月10日(2011.11.10)
 審査請求日 平成26年2月14日(2014.2.14)
 (31) 優先権主張番号 GM288/2010
 (32) 優先日 平成22年5月4日(2010.5.4)
 (33) 優先権主張国 オーストリア(AT)

(73) 特許権者 390040486
 プランゼー エスエー
 オーストリア国 6600 ロイッテ メ
 タルヴェルク プランゼー・シュトラーセ
 71
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巍
 (74) 代理人 100133167
 弁理士 山本 浩
 (72) 発明者 オシリヴァン、ミヒアエル
 オーストリア国 アー-6600 エーエ
 ンピクル ウンターリート 36 ベー

前置審査

審査官 末松 佳記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二ホウ化チタンターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

若干量の、鉄、ニッケル、コバルト及びクロムからなる群から選ばれる1種以上の、金属並びに炭素を含有する、物理蒸着のための二ホウ化チタン ターゲットにおいて、

- TiB₂ 粒子の平均粒度が 1 μm ~ 20 μm であり、
- 炭素含有量が 0.1 ~ 5 重量% の範囲内であり、
- Fe、Ni、Co 及び / 又は Cr の全含有量が 500 ~ 3,000 μg / g の範囲内であり、
- Fe 含有量が 1,000 ~ 2,000 μg / g の範囲内であり、

- 炭素が、個々の炭素粒子間の平均距離が 20 μm 未満であるように遊離した形で、TiB₂ 粒子の粒界に分布しており、

- 気孔率が 5 容量% 未満である

ことを特徴とする二ホウ化チタン ターゲット。

【請求項 2】

炭素含有量が 0.5 ~ 3 重量% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の二ホウ化チタン ターゲット。

【請求項 3】

TiB₂ 粒子の平均粒度が 2 μm ~ 10 μm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二ホウ化チタン ターゲット。

【請求項 4】

10

20

TiB₂粉末と黒鉛粉末とからなる出発粉末混合物を、Fe、Ni、Co及びCrからなる群から選ばれる一つ以上の金属を含んでなる粉碎用ビーズを用いて、Fe、Ni、Co及び/又はCrの全含有量が500~3,000μg/gの範囲内となるまで、粉碎ユニットで粉碎し、且つ、粉碎し終わった粉末混合物の圧縮を、10MPa~40MPaの範囲内のプレス圧及び1,600~2,000の範囲内の温度で加熱プレスによって、行なうことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の二ホウ化チタン ターゲットの製法。

【請求項5】

TiB₂粉末と黒鉛粉末とからなる出発粉末混合物を、磨碎器中で鉄から成る粉碎用ビーズを用いて鉄含有量が1,000~2,000μg/gの範囲内となるまで、粉碎し、且つ、粉碎した粉末混合物を、加熱プレスによって、25MPa~35MPaの範囲内のプレス圧及び1,600~1,850の範囲内の温度で圧縮することを特徴とする請求項4に記載の二ホウ化チタン ターゲットの製法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、若干量の、鉄、ニッケル、コバルト及びクロムからなる群から選ばれる1種以上の、金属並びに炭素を含有する、物理蒸着のための二ホウ化チタン ターゲットに関する。

【背景技術】

【0002】

しばしばPVD法(physical vapour depositon)と呼ばれる物理蒸着のための方法とは、被膜を、ターゲットからの被膜形成粒子の蒸発、この蒸気の凝縮及び被覆すべき基板上での被膜形成という、物理的な方法で生成させる被覆方法である。

【0003】

CVD法(chemical vapour depositon)に比して被覆温度が低く、通常、プロセスコストがより低いという理由から、切削用工具又は消耗部品における硬物質層の生成へのPVD法の使用が拡大しつつある。

【0004】

種々のPVD法において、特に、ターゲットをイオン衝撃によって原子化して気相に変換する陰極スパッタ法、又は、原子及びイオンをアーク放電の形での放電によって蒸発源から気相に変換するアークPVD法が、実際上、とりわけ重要となっている。

【0005】

ここで、常に、ターゲットとは蒸発すべき物質の供給源のことであり、これは、PVD法の種類に応じて、直接に又はカソードホールダを介して、被覆装置に組み込まれる。

特にアークPVD法においては、ターゲットには、より良好な温度分布のために、しばしば背面に冷却プレートが備えられており、この冷却プレートは、熱を良好に伝導すべく嵌合によりターゲットと接触しているか又は適切な結合方法によって接着力によりターゲットと結合される。 40

【0006】

アークPVD法には、陰極スパッタ法に比べて、より高いイオン化速度及びより高い析出速度が達成されるという利点がある。

この方法は、このことによって、より経済的になり、プロセス制御が改善され、より高い有力な成長条件によって、被膜構造に有利に影響を及ぼすことが可能となる。

その高い硬度及びとりわけ良好な耐摩耗性という理由から、非鉄金属と接触する硬物質層としてしばしば使用される二ホウ化チタン層は、しかしながら、アークPVD法では、生成することがきわめて困難である。二ホウ化チタンは、耐熱衝撃性に乏しい。アークPVD法の場合には、アーク放電の故に、ターゲットが著しく狭く限られた領域及び時間で 50

のみ気化されるので、このニホウ化チタンの特性によって大きな熱応力が生じ、これにより、ターゲットの破損が早められる可能性がある。

【0007】

非特許文献1には、種々の金属添加物、例えばアルミニウム及びニッケル、並びに非金属添加物、例えばホウ素及び炭素、の含有量が1重量%未満の純粋なニホウ化チタン粉末のHIP(hot isostatic pressing(熱間等方加圧))によるニホウ化チタンアーケターゲットの製造並びにこのアーケ蒸発源を使用するニホウ化チタン層の製造が記載されている。

【0008】

実験に基づく結論として、アーケPVD法によって被覆を生成することを可能にするために、HIP方法(hot isostatic pressing)の適用がニホウ化チタンターゲットの製造にとって重要であることがとりわけ詳説されている。 10

【0009】

しかし、このようにして得られたニホウ化チタンターゲットは、アーケPVD被覆法が実際に支障なく機能するために必要とされる必須の耐熱衝撃性を、なお依然として、有していない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】オーケノテク(O. Knotek)、エフ・レフラー(F. Loeffler)共著、「アーケ-物理蒸着のためのセラミック陽極；その開発及び用途(ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition): development and application」surface and coating technology誌、49(1991)、第263~267ページ 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の課題は、実際にアーケ被覆法にも問題なく使用し得るニホウ化チタンターゲットを提供することである。 30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明によれば、この課題は、ニホウ化チタン粒子の平均粒度が1μm~20μmであり、炭素含有量が0.1~5重量%の範囲内であり、鉄、ニッケル、コバルト及び/又はクロムの全含有量が500~3,000μg/gの範囲内であり、そして、炭素が、個々の炭素粒子間の平均距離が20μm未満であるように遊離した形で、ニホウ化チタン粒子の粒界に分布しており、且つ気孔率が5容量%未満であることによって達成される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、2,500倍に拡大された、本発明によるターゲットの破断面の組織の走査型電子顕微鏡写真を示す。 40

【発明を実施するための形態】

【0014】

このとき、前記金属成分の少なくとも一つが前記範囲内に存在することが重要であり、その際、当然のことながら、低融点金属成分、例えば銅又はアルミニウム、も更に存在していてよいが、これらの金属成分は、単独では、所望の効果を決して達成しない。

【0015】

ニホウ化チタン粒子の平均粒度は、レーザー回折法により測定される。

【0016】

ここで、炭素含有量が0.5~3重量%の範囲内であり、金属成分として鉄が1,00 50

0 ~ 2 , 0 0 0 $\mu\text{g}/\text{g}$ の範囲内で存在し、且つ TiB₂粒子の平均粒度が 2 μm ~ 10 μm であると、特に有利である。

【0017】

本発明に基づき、完全に均一な炭素分布及び前記範囲内の金属添加物の分布によって、ターゲットの局所的又は完全な粉碎が熱応力によってもたらされることなく、問題なくアーク PVD 法でも蒸発されうるニホウ化チタン ターゲットが得られることが確認された。

【0018】

このことは、TiB₂粉末と黒鉛粉末との出発粉末混合物が、Fe、Ni、Co 及び Cr からなる群から選ばれる一つ以上の金属を含んでなる粉碎用ビーズを用いて、Fe、Ni、Co 及び / 又は Cr の全含有量が 500 ~ 3 , 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ の範囲内となるまで、粉碎ユニットで粉碎され、且つ、粉碎され終わった粉末混合物の圧縮が、10 MPa ~ 40 MPa の範囲内のプレス圧及び 1 , 600 ~ 2 , 000 の範囲内の温度で加熱プレスによって、行なわれることによって、達成される。
10

【0019】

ここで、金属成分が粉末として添加されるのではなく、前記金属の少なくとも一つを含有してなる粉碎用ビーズの磨耗片としてのみ導入されることが重要である。

【0020】

この方法は、TiB₂粉末と黒鉛粉末とからなる出発粉末混合物が、磨碎器中で鉄から成る粉碎用ビーズを用いて鉄含有量が 500 ~ 3 , 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ の範囲内となるまで、粉碎され、且つ、粉碎された粉末混合物の圧縮が、加熱プレスによって、25 MPa ~ 35 MPa の範囲内のプレス圧及び 1 , 650 ~ 1 , 850 の範囲内の温度で、行なわれる場合に、特に有利である。
20

【0021】

前記粉碎過程は、本質的に、炭素及び金属成分の均一な分布に役立つ。金属添加物が前記特定の範囲内の量で導入される通常の粉碎時間は、使用されるミルの種類に応じて、10 ~ 120 分のオーダーである。特に迅速な導入は、磨碎器をミルとして使用することによって達成される。

【0022】

ターゲットの製造にとって特に重要なことは、完全に粉碎された粉末混合物の圧縮が HIP 法によって行なわれるのではなく、加熱プレスによって前記のプレス圧及び温度の範囲内で行なわれることである。それにより、HIP 法の場合に等方プレス圧を与えるのに必要な出発粉末混合物の封止を不要にすることができ、このことによって前記方法がより低コストになり、更に、とりわけ、HIP 法の場合に封止材とニホウ化チタンとの著しく異なる熱膨張係数のために生じる、圧縮されたターゲットにおける内部応力が小さくなる。
30

ここで、本発明の意味するところにおいて、加熱プレスという用語には、直接通電を伴う又は伴わない加熱プレスの全ての変形形態、例えば SPS 法 (spark plasma sintering) 又は FAST 法 (field assisted sintering technology) 、が含まれる。
40

【0023】

以下に、製造例及び図を参照して、本発明を説明する。

【実施例】

【0024】

(例 1)

試験のため、直径 60 mm 及び厚さ 8 mm の円形プレス素材形状のターゲットを、本発明に従って製造した。

出発材料として、ホウ素含有量 30 . 88 重量%、鉄含有量 0 . 023 重量%、炭素含有量 0 . 020 重量%、残りがチタンである、平均粒度 d 50 が 2 . 39 μm のニホウ化チタン粉末を使用した。
50

ポットミキサ中で、前記ニホウ化チタン粉末1,980gを、黒鉛20g及びイソプロパノール2,000gと共に、直径15mmの鋼球8,000gを用いて、2時間、粉碎した。引き続き、この粉末混合物をアルコールの蒸発によって乾燥した。化学分析によれば、前記粉末混合物中の、鉄含有量0.154重量%（これは $1,540\mu\text{g/g}$ に相当する。）及び炭素含有量1.0重量%という結果が得られた。

引き続き、粉末混合物を、加熱プレス中で黒鉛工具を使用して、最大プレス圧30MPa及び最大温度1,830で、持続時間40分で、圧縮して、直径60mm及び厚さ8mmの円形プレス素材にした。加熱プレスによって材料の密度4.4g/cm³が達成された。これは理論的密度の98%に相当する。

この写真から、TiB₂粒子の粒界に濃色の薄片状の黒鉛粒子が、10μmのオーダーの平均距離を隔てて、存在することがはっきりと分かる。更には、組織の密度が高く、気孔率が著しく僅かであることが分かる。10

【0025】

（例2）

比較のため、炭素を添加しなかったほかは、例1の場合と同一の寸法のターゲットを同様の製造パラメータで、製造した。

出発材料として、ホウ素含有量31.71重量%、鉄含有量0.032重量%、炭素含有量0.044重量%、残りがチタンである、平均粒度d50が4.48μmのニホウ化チタン粉末を使用した。

ポットミキサ中で、前記ニホウ化チタン粉末200gを、イソプロパノール200gと共に、直径15mmの鋼球800gを用いて、3時間、粉碎した。引き続き、この粉末をアルコールの蒸発によって乾燥した。化学分析によれば、鉄含有量0.119重量%（これは $1,190\mu\text{g/g}$ に相当する。）及び炭素含有量0.050重量%という結果が得られた。20

引き続き、粉末を、加熱プレスで最大プレス圧30MPa及び最大温度1,800で、持続時間20分で、圧縮した。

加熱プレスによって材料の密度4.4g/cm³が達成され、これは理論的密度の98%に相当する。

【0026】

（例3）

比較のため、炭素を添加せず且つ出発粉末を粉碎しなかったほかは、例1の場合と同一の寸法のターゲットを2個、例1と同様の製造パラメータで、製造した。

出発材料として、ホウ素含有量31.4重量%、鉄含有量0.028重量%、炭素含有量0.042重量%、残りがチタンである、平均粒度d50が3.81μmのニホウ化チタン粉末を使用した。

引き続き、加熱プレスを用いて、一方では、最大プレス圧30MPa及び最大温度1,800、持続時間60分で、他方では、最大プレス圧30MPa及び最大温度2,200、持続時間30分で、出発粉末を圧縮した。

第1のケースでは、加熱プレスによって、材料の密度3.3g/cm³を有するターゲットが達成され、これは理論的密度の73%に相当し、第2のケースでは、材料の密度3.4g/cm³を有するターゲットが達成され、これは理論的密度の76%に相当する。40

【0027】

比較試験のために、例1及び2により製造されたターゲットを熱的な接触のためのモリブデン被膜を備えたモリブデンから成るカソードホルダに組み込んだ。

次に、対応するカソードについて、以下の被覆パラメータを有するアークPWD装置で、その挙動を試験した：

- アーク電流60~70A
- 電圧21V
- チャンバ温度24
- プロセス圧1.5Pa アルゴン。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

例 3 により製造されたターゲットは、その低い密度のために、カソードホルダに組み込むための加工の際に既に破損され、従って、使用することができなかった。

【 0 0 2 9 】

本発明に従って例 1 により製造されたターゲットは、60 分間の運転において安定して挙動した。ターゲットは、亀裂を全く有さず、厚さが 1 ~ 2 mm 減少した平滑な表面を示した。

【 0 0 3 0 】

本発明に従わないで例 2 により製造されたターゲットは、数分間の運転後に既に亀裂を生じ、そしてそれからまもなくして完全に破壊された。

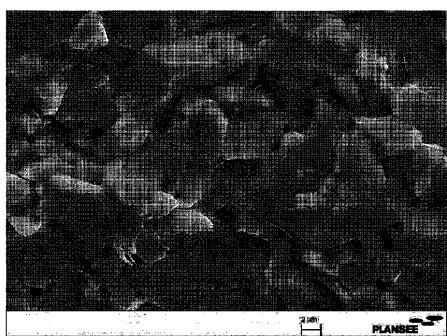
10

【 0 0 3 1 】

比較例 2 及び 3 に従って製造されたターゲットによって明らかに示されるように、炭素の添加及び粉碎の際の摩耗によってのみ出発粉末にもたらされる僅かな割合の鉄の均一な分布が、ターゲットの良好な機能を保証するために必要である。

【 0 0 3 2 】

本発明は、決して、前記製造例に限定されるものではない。従って、とりわけ、結合方法によって接着力により、例えばモリブデンから成る、冷却プレートと結合されているターゲットも含まれる。

【 図 1 】

Figur 1

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平02-229767(JP,A)
特公昭43-025806(JP,B1)
米国特許第05045269(US,A)
特開平06-248446(JP,A)
特開平05-195199(JP,A)
特開平07-109173(JP,A)
特開平07-082029(JP,A)
O. Knotek et al. , Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application , Surf. Coat. Technol. , スイス , Elsevier Sequoia , 1991年12月10日 , Vol. 49 , pp. 263-267

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58