(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
2020年9月24日(24.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/189717 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) *B21D 37/01* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/011956

(22) 国際出願日： 2020年3月18日(18.03.2020)

(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 2019-052831 2019年3月20日(20.03.2019) JP

(71) 出願人: 日立金属株式会社 (**HITACHI METALS,LTD.**) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 Tokyo (JP).

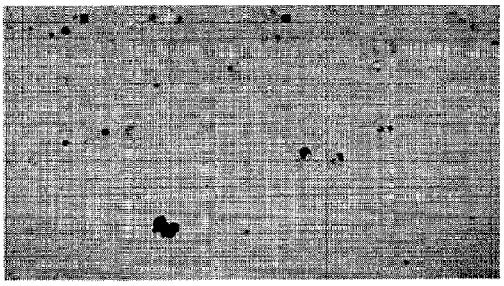
(72) 発明者: 庄司 辰也(**SHOUJI Tatsuya**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 本多 史明(**HONDA Fumiaki**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** COATED MOLD, METHOD FOR MANUFACTURING COATED MOLD, AND HARD COAT-FORMING TARGET

(54) 発明の名称： 被覆金型、被覆金型の製造方法、および硬質皮膜形成用ターゲット



(57) **Abstract:** Provided is a coated mold which can exhibit good sliding properties, and has further reduced droplets and excellent durability. The coated mold has a hard coating on a work surface, the hard coating including layer A in which layer a1 and layer a2 are alternately laminated, wherein the layer a1 is composed of a Cr-based nitride and has a thickness of 100 nm or less, and the layer a2 is composed of a nitride or carbonitride of $(V_{1-a}M_a)$ (M is at least one selected from M and W), has an atomic ratio a (of M to the sum of V and M) of 0.05-0.45, and has a thickness of 80 nm or less. Also provided are: a method for manufacturing a coated mold; and a hard coat-forming target which can be used in the method for manufacturing a coated mold.

(57) 要約：良好な摺動特性を発揮することが可能であり、ドロップレットをさらに低減させて耐久性にも優れる被覆金型を提供する。 作業面に硬質皮膜を有する被覆金型であって、前記硬質皮膜は、Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層したＡ層を含む、被覆金型、被覆金型の製造方法。また、この被覆金型の製造方法に用いることができる硬質皮膜形成用ターゲット。

WO 2020/189717 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

被覆金型、被覆金型の製造方法、および硬質皮膜形成用ターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜が被覆された被覆金型、被覆金型の製造方法および硬質皮膜形成用ターゲットに関する。

背景技術

[0002] 従来より、鍛造、プレス加工といった塑性加工には、冷間ダイス鋼、熱間ダイス鋼、高速度鋼といった工具鋼に代表される鋼や、超硬合金等を母材とする金型が用いられている。このようなプレス加工用や鍛造用の金型を用いた塑性加工では、金型の作業面と被加工材とが摺動することにより、金型の作業面に摩耗やカジリなどの損耗が生じ易く、金型寿命の向上が望まれている。特に曲げ型や絞り型は高い成形圧がかかり、被加工材と金型との摺動によりカジリが生じやすくなる。ここでいうカジリとは、互いに摺動し合う部材のいずれかまたは両方の作業面において化学的に活性な表面が形成され、それが相手側に強く凝着して固着したり、それによっていずれかの面の構成物質が引きはがされ、相手側の面に移着する現象をさす。したがって、曲げ型や絞り型に用いる金型には特に高水準な強度および耐カジリ性が要求される。

[0003] 金型の耐カジリ性を向上させる方法として、表面処理による窒化物や炭化物からなる硬質皮膜の形成が有効である。表面処理には溶融塩浸漬法（以下、ＴＲＤ法という）や化学的蒸着法（以下、ＣＶＤ法という）、物理的蒸着法（以下、ＰＶＤ法という）などが使用される。ＴＲＤ法やＣＶＤ法は、鋼を母材とする金型の焼入温度に近い温度での処理を行った後、焼戻し（一部はその前に再焼入）して使用されるが、高温処理に起因する金型の変形や寸法変化が問題となるケースがある。また、これらの処理は繰り返して使用されるが、ＴＲＤ法やＣＶＤ法は金型母材の鋼材中の炭素を用いて膜を作るの

で、繰り返し処理を行うと金型の表面近傍の炭素が少なくなり、硬さの低下や膜との密着性の低下を招く可能性がある。一方、ＰＶＤ法は、各種の被覆形成手段の中でも被覆温度が鋼の焼戻し温度より低温であるため、被覆による金型の軟化が少なく、金型の変形や寸法変化が生じ難い。金型の耐摩耗性を向上させるＰＶＤ皮膜としては、ＴｉＮ、ＴｉＣＮ、ＴｉＡｌＮなどのＴｉ系皮膜や、ＣｒＮ、ＣｒＡｌＮ、ＡｌＣｒＮなどのＣｒ系皮膜、ＶＣＮ、ＶＣなどのＶ系皮膜等が従来より実施されている。

[0004] 上記の皮膜を適用した被覆金型については、従来より様々な検討がなされている。例えば出願人は、特許文献１において、被加工材との摺動環境において耐摩耗性や耐カジリ性といった摺動特性を向上させることを目的に、ＡｌＣｒＳｉの窒化物と、Ｖの窒化物とが交互に積層された硬質皮膜を被覆した被覆工具について提案している。また出願人は特許文献２において、金型の耐摩耗性や耐カジリ性を向上させることを目的に、皮膜の金属部分が原子比率でクロムが３０％以上の窒化物または炭窒化物からなるａ１層と、金属部分の原子比率でバナジウムが６０％以上の窒化物または炭窒化物からなるａ２層とが交互に積層したＡ層と、該Ａ層の上層にあって金属部分の原子比率でバナジウムが６０％以上との窒化物または炭窒化物からなるＢ層を含む、摺動特性に優れた被覆部材について提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－１８３５４５号公報

特許文献2：国際公開第２０１３／０４７５４８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、被加工材がより高強度になる場合や、被加工材を加熱してプレス成形と焼入れを同時に行うホットスタンプ法のように、過酷な環境で加工を行う場合に対応するため、金型用皮膜にもさらなる耐久性の向上が要求されて

いる。一方で特にアークイオンプレーティング法は、皮膜中および皮膜表面にドロップレットが不可避に形成される。このドロップレットは皮膜の密着力低下や、クラック等の皮膜損傷の要因となるため、ドロップレットの低減は耐久性向上のために必要である。上述した特許文献１または２に記載の被覆工具は、硬質皮膜に摺動特性が優れるＶの窒化物を含み、更に、被加工材を攻撃する起点となる皮膜表面の凸部を低減した平滑な皮膜構造であり、摺動特性に優れる優れた技術を開示している。しかしドロップレット低減に関しては、皮膜表面を平滑にすることしか記載されておらず、膜中のドロップレット低減については記載や示唆がないため、さらなる耐久性向上については検討の余地が残されている。本発明は上記課題に鑑み、良好な摺動特性を発揮することが可能であり、ドロップレットをさらに低減させることで耐久性にも優れる被覆金型を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は鋭意研究した結果、ドロップレット低減を可能とする元素および皮膜構成を見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の一態様は、作業面に硬質皮膜を有する被覆金型であって、

前記硬質皮膜は、Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、（$V_{1-a}M_a$）（MはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層したＡ層を含む、被覆金型である。

好ましくは、該Ａ層の上層に形成され、（$V_{1-a}M_a$）（MはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ０．１μｍ以上のＢ層と、をさらに含む。

好ましくは、前記硬質皮膜のＡ層におけるヤング率が２５０ＧＰａ以上、ナノインデンテーション硬度が２５ＧＰａ以上である。

[0008] 本発明の他の一態様は、作業面に硬質皮膜を有する被覆金型の製造方法であって、

Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、

（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である硬質皮膜形成用ターゲットを用いて被覆され、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層されたＡ層を被覆する工程を含む、被覆金型の製造方法である。

好ましくは、Ａ層の上層に、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である硬質皮膜形成用ターゲットを用いて被覆され、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ０．１μｍ以上のＢ層を被覆する工程と、をさらに含む。

[0009] 本発明の他の一態様は、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である、硬質皮膜形成用ターゲットである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、良好な摺動特性を発揮することが可能であり、ドロップレット低減により耐久性にも優れる硬質皮膜を有する被覆金型を提供することができる。また、その硬質皮膜を形成するために好適なターゲットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明例の試料表面を光学顕微鏡で観察した画像である。

[図2]比較例の試料表面を光学顕微鏡で観察した画像である。

[図3]本発明例の試料表面をＥＰＭＡで観察した画像である。

[図4]比較例の試料表面をＥＰＭＡで観察した画像である。

[図5]実施例で使用した摺動試験装置の上面模式図である。

[図6]実施例で使用した摺動試験装置の側面模式図である。図６（ａ）は円形板状部が試料と離れている時を示す側面模式図であり、図６（ｂ）は円形板状部が試料と接しているときを示す側面模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は本実施形態に限定されない。本実施形態の被覆金型は、作業面に硬質皮膜を有する。この硬質皮膜は、Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層した交互積層部（Ａ層）を有する。

本実施形態のａ１層であるＣｒ系窒化物皮膜（以下、ＣｒＮ系皮膜とも記載する）は、耐熱性と耐摩耗性に優れ、高負荷環境における金型寿命の向上に寄与する。このＣｒＮ系皮膜は、Ｃｒが半金属を含む金属部分での原子比率において、３０％以上含まれている皮膜を示す。Ｃｒが３０％以上であればａ１層の効果を阻害しない範囲で、Ｃｒ以外に４族遷移金属、５族遷移金属、６族遷移金属、Ａｌ、Ｓｉ、Ｂの少なくとも一種または二種以上を含んでもよい。もちろん、Ｃｒが１００％であっても良い。例えばＣｒＮ系皮膜は、ＣｒＮ、ＣｒＴｉＮ、ＣｒＶＮ、ＣｒＳｉＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＳｉＢＮ、ＣｒＴｉＳｉＮ、ＣｒＶＳｉＮ、ＡｌＣｒＮ、ＡｌＴｉＣｒＮ、ＡｌＶＣｒＮ、ＡｌＣｒＳｉＮ、ＡｌＴｉＣｒＳｉＮ、ＡｌＶＣｒＳｉＮから選択することで高温領域での耐摩耗性を向上させることが出来るため好ましい。なおａ１層にＶを含有する場合、ＣｒＮ系皮膜に含まれるＶの含有量は５０％未満であることが好ましい。より好ましくは、ＡｌＣｒＳｉＮを適用する。Ｃｒの含有量が３０％よりも低い場合、上述した耐熱性や耐摩耗性の向上効果が得られにくくなる傾向にある。Ｃｒ含有量の上限は特に限定せず、皮膜の種類や用途によって適宜変更することが可能である。例えばＡｌＣｒＳｉ

Ｎを適用した場合、耐熱性や耐摩耗性の向上効果を得られやすくするために、Ｃｒの含有量を原子比率で８０％以下に設定してもよい。好ましくはＡｌＣｒＳｉＮを適用する場合、ＡｌｘＣｒｙＳｉｚの組成式において、２０≦ｘ＜７０、３０≦ｙ＜７５、０＜ｚ＜１０となるように制御することで、脆弱な六方晶構造が主体となることを抑制して立方晶構造を主体とし、耐摩耗性や耐熱性を安定して向上させることができるため、好ましい。上記の結晶構造は例えばＸ線回折法により確認することができ、立方晶構造のピークが最大強度となっていれば、他の結晶構造を含んでいても立方晶構造が主体とみなすことができる。

[0013] 本実施形態におけるａ２層は、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなる（以下、ＶＭＮ系皮膜とも記載する）ことが重要な特徴の一つである。ＶＭＮ系皮膜は、加工時において適度に酸化して酸化層を形成し、被加工材成分を含む低融点の複酸化物を形成する。そのため被加工材からの凝着を防ぎ、加工初期段階における局所的なカジリや凝着摩耗を抑制することができる。一方で、Ｖは硬質皮膜に用いられる他の金属元素に比べると熱伝導率が低いため、Ｖ単体のターゲットを用いたアークイオンプレーティングに際して、Ｖターゲットへのアーク放電によるミクロな溶融プールが大きく、深く形成されやすいことから、ドロップレットの発生数が多く、ドロップレットのサイズも大きくなりやすくなる傾向が確認された。そこで本実施形態では上述したようなＶＭＮ系皮膜を採用することにより、優れた摺動特性を損なわずに、ドロップレットを抑制して皮膜の耐久性向上を可能とする。ここで本実施形態において、Ｍは、ＭｏまたはＷの少なくとも一種を選択する。これは、ＭｏとＷはＶと全率固溶し、金属間化合物をつくらないため、ＰＶＤによる成膜の際に放電を安定させ、欠陥の少ない緻密な皮膜を安定して被覆することが可能である。またＭｏとＷはＶに比べて融点や熱伝導率が高いため、後述するターゲット表面に生成される溶融プールの面積を小さく出来る傾向にあり、ドロップレットの発生を抑制することが可能である。さらには、ＭｏやＷを含有したＶＭ

Ｎ系皮膜とすることで、ヤング率や硬さを増加させることが可能である。硬質皮膜のヤング率と硬さを増加することは、外力に対する耐破壊性の向上に繋がり、ドロップレットの抑制効果と相まって、皮膜の耐久性向上に貢献する。すなわち、硬質皮膜のＡ層におけるヤング率が２５０ＧＰａ以上、かつナノインデンテーション硬度が２５ＧＰａ以上であれば、上記の耐久性向上効果がより得られやすくなるため好ましい。より好ましいヤング率は３００ＧＰａ以上、より好ましい名のインデンテーション硬度は３０ＧＰａ以上である。

[0014] 本実施形態において、Ｍの原子比ａは０．０５以上０．４５以下とする。Ｍの原子比が０．４５超である場合、成膜レートの低下が発生しやすくなるため好ましくない。また合金中のＶが少なくなるため、凝着摩耗の抑制効果が十分に発揮できない可能性がある。Ｍの原子比が０．０５未満の場合、Ｖの効果が主体となり、ドロップレット抑制効果が得られない。なお本発明の効果を阻害しない範囲で、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ以外に４族遷移金属、５族遷移金属、６族遷移金属、Ａｌ、Ｓｉ、Ｂの少なくとも一種または二種以上を含んでも良い。好ましいＭの原子比ａの上限は、０．４０であり、好ましいＭの原子比ａの下限は、０．１である。より好ましいＭの原子比ａの上限は０．３５であり、より好ましいＭの原子比ａの下限は、０．１５である。

[0015] 本実施形態のａ１層およびａ２層において、皮膜中に占める窒素元素の原子比は、皮膜全体の金属元素と非金属元素との合計を１００％と規定した場合、４５％以上、５５％以下であることが好ましい。窒素を上記の範囲内で制御することで、皮膜の耐熱性をさらに向上させることが可能となる。

[0016] 本実施形態の硬質皮膜は、上述したａ１層とａ２層とが交互に積層した構造を有する。この構造を有することで、ＣｒＮ系皮膜が有する耐摩耗性、耐熱性と、ＶＭＮ系皮膜が有する耐カジリ性、耐凝着性を、互いに阻害することなく効果的に発揮することができる。このａ１層の個々の膜厚は１００ｎｍ以下、ａ２層の個々の膜厚は、８０ｎｍ以下とすることで、上記の特性をバランス良く発揮することができるため好ましい。より好ましいａ１層、ａ

２層の個々の膜厚は、３０ｎｍ以下である。さらに好ましくは２０ｎｍ以下、よりさらに好ましくは１５ｎｍ以下である。これらの膜厚は、ターゲットに印加する投入電力、成膜に用いる装置のチャンバー容積およびテーブル回転数等を制御することで調整することが可能である。さらに、耐摩耗性向上効果をより確実に得るためにも、ａ１層およびａ２層の膜厚を２ｎｍ以上と設定することが好ましい。

[0017] 上述したようにａ１層の膜厚が１００ｎｍ以下、ａ２層の膜厚が８０ｎｍ以下の範囲内であれば、一定の膜厚で積層してもよく、厚みを変動させながら積層してもよい。例えば一定の膜厚で積層する場合、摺動特性を重視するのであればａ２層をａ１層よりも厚膜にすればよく、耐摩耗性を重視する場合はａ１層をａ２層よりも厚膜にすればよい。また厚みを変動させる場合は、傾斜的、もしくは段階的としても効果を発揮することが可能であり、目的に応じて適宜選択すればよい。例えば段階的に変化させる場合は、一般的なＰＶＤ装置でも容易に作製可能であり、傾斜的に変化させる場合は、皮膜内部の応力分布が安定化し、層間での剥離が起こりにくくなる。ここで「傾斜的に変化」とは、ａ１層およびａ２層の少なくとも一方が、１層ごとに変動することを示す。「段階的に変化」とは、ａ１層およびａ２層において２層以上同じ厚みの層が含まれることを示す。

例えば加工初期段階の被覆工具の摺動特性を向上させつつ、加工中期段階以降の耐摩耗性を向上させたい場合は、ａ２層の厚みを表層側に向かって増加させてもよく、ａ１層の厚みを表層側に向かって減少させてもよい。

[0018] 本実施形態では、加工の中期段階以降における耐摩耗性をより一層強化するために、上述した交互積層部（Ａ層）の直下（金型側）にＣｒＮ系皮膜を形成することが好ましい。この理由は前述したように、損耗が進み、ＣｒＮ系皮膜に到達すると凝着が発生しやすく、十分な耐凝着性効果を発揮できない懸念があるが、基材側であえて凝着させることで、皮膜の損耗を検知することが可能となり、損耗が基材にまで及ぶことを抑制することができるためである。なお、ＣｒＮ系皮膜は前述のａ１層と同成分を有するＣｒ系窒化物

層が工業生産上合理的であるため好ましいが、ａ１層とは異なる成分を有する層でも良い。このＣｒＮ系皮膜は所望の特性に応じて単層または二層以上の複層（交互積層構造を含む）構造とすることができる。特にＣｒＮ系皮膜を交互積層構造とした場合、膜の破壊時にクラックが積層界面を経由するようになるため、クラックの進展経路が複雑になり、急速な進展が抑止される結果、膜の耐破壊性を向上させることができるため好ましい。ここで交互積層部直下のＣｒＮ系皮膜に、ｂ１層とｂ２層との交互積層構造を選択した場合、ｂ１層およびｂ２層は、ＣｒＮ、ＣｒＴｉＮ、ＣｒＶＮ、ＣｒＳｉＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＳｉＢＮ、ＣｒＴｉＳｉＮ、ＣｒＶＳｉＮ、ＡｌＣｒＮ、ＡｌＴｉＣｒＮ、ＡｌＶＣｒＮ、ＡｌＣｒＳｉＮ、ＡｌＴｉＣｒＳｉＮ、ＡｌＶＣｒＳｉＮから選択することが可能である。

[0019] 交互積層部直下に形成されるＣｒＮ系皮膜の総厚は、０．５μｍ以上であることが好ましく、５０μｍ以下であることが好ましい。より好ましいＣｒＮ系皮膜の厚みは４０μｍ以下であり、さらに好ましいＣｒＮ系皮膜の厚みは３０μｍ以下、２０μｍ以下、１０μｍ以下と設定することができる。またｂ１層とｂ２層との交互積層構造を選択した場合、ｂ１層およびｂ２層の膜厚はそれぞれ０．００２μｍ～０．１μｍであることが好ましい。そして、この交互積層部直下に形成されるＣｒＮ系皮膜はａ１層の１．２倍以上厚く形成することが好ましい。

[0020] 本実施形態では、加工の初期段階における金型と被加工材との馴染み性をより一層向上させ、突発的なカジリを抑制するために、交互積層部（Ａ層）の上層に（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ０．１μｍ以上のＢ層を形成させることが好ましい。Ｂ層もａ２層と同成分を有するＶＭＮ系皮膜層が工業生産上合理的であるため好ましいが、これに限定されず、ａ２層と異なる成分を有する層でも良い。Ｂ層の厚みは０．１μｍ以上であることが好ましく、０．２μｍ以上であることがより好ましい。厚みの上限は特に限定しないが、膜厚が

厚くなり過ぎると、成膜に時間がかかり生産性が悪くなるので、８μｍ以下であることが好ましい。また、使用環境によっては、皮膜全体の耐摩耗性が低下する場合があるため、より好ましい膜厚は５μｍ以下であり、さらに好ましくは３μｍ以下である。なおＢ層はａ２層の１．２倍以上厚く形成することが好ましい。

[0021] 本実施形態の交互積層部（Ａ層）の総厚は、１μｍ～５０μｍであることが好ましい。より好ましくは２μｍ～３０μｍである。薄すぎると上述したような耐摩耗性または耐凝着性が十分に向上できず、皮膜が早期に損耗する傾向にあり、厚すぎると金型の寸法公差を超え、成形面におけるクリアランスが不足し、過度の絞り加工となって成形負荷が増大する可能性があるためである。

[0022] 続いて、本発明の硬質皮膜形成用ターゲットについて説明する。

本実施形態の硬質皮膜のａ２層およびＢ層に用いられるＶＭＮ系皮膜を被覆するため、本実施形態のターゲットは、本発明の硬質皮膜とほぼ同じ組成となる、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５％以下である、硬質皮膜形成用ターゲットである。

本実施形態のターゲットでは、Ｍ元素にＭｏまたはＷの少なくとも一種を選択するので、Ｖ単独のターゲットよりもターゲット表面に形成される溶融プール面積が縮小する傾向にあり、ドロップレットの抑制に寄与する。すなわち、溶融プールが縮小することで、溶融プールから発生するドロップレットが小さくなり、ドロップレット個数も減少する。Ｖよりも融点、熱伝導率の高いＭｏやＷをターゲットに含有させることにより発現するドロップレット抑制効果は、ターゲット中の添加元素の濃度分布に依存すると考えられる。つまり、ターゲットを粉末冶金法で製造する場合は、アーク放電により生成する溶融プール（本発明では１０～２００μｍ程度）と同程度か、それ以下のスケールでターゲット中に添加元素を分布させることにより、Ｖのみのエリアが添加元素によって分断され、上記効果が発揮される。このためには

、主成分のＶ粉末の粒子径を上記溶融プールのスケールと同程度以下にすることに加え、添加元素の分散性を高めるために、添加元素粉末の粒子径をＶ粉末の粒子径に比べて小さくすることが好ましい。なお、金属を溶解してＶ合金ターゲットを製造する場合は、添加元素を十分拡散させることが好ましい。また、添加元素の濃度分布が発生する場合は、そのＶのみのエリアのスケールを、Ｖ単独のターゲット表面に形成される溶融プールのスケール（１０～２００μｍ程度）と同程度以下に抑えることが好ましい。具体的には、電子プローブマイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）を用いたライン分析や元素マップにより濃度分布を測定し、溶融プールと比較して評価することができる。

なお本発明の皮膜の特性を損なわない範囲であれば、他の含有元素の含有量および不純物元素を微量（０．１％～１％）含んでいてもよい。不純物元素は、例えばＦｅ，Ｃ，Ｏ，Ｎ等が挙げられる。

[0023] 本実施形態の（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットは、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である。この範囲内に収めることで、皮膜組成とターゲット組成との差を小さくし、所望の特性を有する皮膜を安定して形成させることが可能である。Ｍの原子比ａが０．４５超である場合、成膜レートが低下して生産性の低下を招く傾向にある。Ｍの原子比ａが０．０５未満の場合、Ｖ主体の皮膜が形成されるため、ドロップレット抑制効果が得られない。好ましい原子比ａの下限は０．１であり、好ましい原子比ａの上限は０．４０である。また本実施形態の（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットは、既存の成膜方法に適用することができるが、金型の焼き戻し温度より低温で被覆処理が可能となり、金型の寸法の変動を抑制することができる、アークイオンプレーティング法やスパッタリング法などの物理蒸着法（ＰＶＤ）に用いることが好ましい。特に密着性や試料への付きまわりに優れるが、ドロップレットが形成されやすいアークイオンプレーティングに用いることがより好ましい。なお本実施形態の（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットは、本実施形態の硬質皮膜のａ２層およびＢ層に使用することが好ましいが、その他

ＶＭＮ系単層膜や、本実施形態以外の複層皮膜にＶＭＮ系皮膜を被覆する用途に適用してもよい。

[0024] 本発明の被覆金型の製造方法は、作業面に硬質皮膜を有する被覆金型の製造方法であって、Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層されたＡ層を被覆する工程と、Ａ層の上層に、（$Ｖ_{1-a}Ｍ_{a}$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である硬質皮膜形成用ターゲットを用いて厚さ０．１μｍ以上のＢ層を被覆する工程と、を含む。この硬質皮膜形成方法は、金型の焼き戻し温度より低温で被覆処理が可能となり、金型の寸法の変動を抑制することができる、アークイオンプレーティング法や、スパッタリング法などの物理蒸着法（ＰＶＤ）を選択することが好ましい。より好ましくは、ドロップレットが形成されやすいアークイオンプレーティング法を適用する。またより平滑で摺動特性に優れる硬質皮膜を得るために、被覆途中や被覆後に硬質皮膜の表面を研摩してもよい。

[0025] 本発明の金型に用いられる材料（母材、基材）は特段に定めるものではないが、冷間ダイス鋼、熱間ダイス鋼、高速度鋼といった工具鋼または超硬合金等を適宜使用することができる。金型は、窒化処理または浸炭処理等といった拡散を利用した表面硬化処理を予め適用したものでもよい。また、上述した本発明の硬質皮膜の効果を阻害しない範囲で、金型表面上に硬質皮膜とは別種の皮膜を形成させてもよい。

実施例

[0026] （実施例１）

まず本発明例および比較例となるターゲット材を作成した。それぞれ純度９９．９％以上のＶ粉末とＣｒ，Ｆｅ，Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ粉末を準備し、組成式が表１に示す原子比となるように秤量し、Ｖ型混合機により混合して混合

粉末を作製した。次に、得られた混合粉末を軟鋼製のカプセルに充填し、脱気封止した後、温度１２５０℃、圧力１２０ＭＰａ、保持時間１０時間の条件で熱間静水圧プレスによって焼結し、焼結体を作製した。なお、Ｖ粉末は粉砕粉で、粒径は１５０μｍ以下、Ｄ５０は８７μｍのものを用いた。また、Ｃｒ，Ｆｅ，Ｎｂ粉末は粉砕粉で、粒径は１５０μｍ以下のものを用いた。Ｍｏ粉末は三酸化モリブデン粉末の水素還元法によるもので、粒径（フィッシャー径）は４～６μｍのものを用いた。W粉末は化学抽出法によるもので、粒径（フィッシャー径）は０．６～１．０μｍのものを用いた。得られた焼結体に機械加工を施し、直径１０５ｍｍ×厚さ１６ｍｍの（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットを作製した。作製したターゲットの組成を表１に示す。表１には、参考文献（改定４版金属データブック、日本金属学会、丸善、２００４）から抽出した、添加元素Ｍの熱伝導率、融点（１００Ｖターゲットはの熱伝導率、融点）を併せて示す。

被覆する基材にはＳＫＨ５１（２１ｍｍ×１７ｍｍ×２ｍｍ）の鏡面研摩、脱脂洗浄済みのものを準備し、準備した基材を複数のターゲットが取り囲む中心で基材が回転する構造のアークイオンプレーティング装置内に設置した。ａ１層用のターゲットにはＡｌＣｒＳｉターゲット（Ａｌ６０Ｃｒ３７Ｓｉ３（ａｔ％））を用い、ａ２層用のターゲットには作製した（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットを用いた。その後初期工程として、装置内にて基材を４５０℃で加熱脱ガスした後、Ａｒガスを導入し、基材表面のプラズマクリーニング処理（Ａｒイオンエッチング）を行った。続いて、プラズマクリーニング処理後の基材に被覆を行った試料Ｎｏ．１～６を作製した。それぞれの皮膜の構成は、ＡｌＣｒＳｉＮ層を１μｍ形成した上にＡｌＣｒＳｉＮと（$V_{1-a}M_a$）Ｎとの交互積層構造（以下、ＡｌＣｒＳｉＮ／（$V_{1-a}M_a$）Ｎとも記載する。）からなる皮膜（Ａ層：交互積層部）を１７～２０μｍ積層した後、最上層に０．５μｍの（$V_{1-a}M_a$）Ｎ膜（Ｂ層）を成膜した。なお、試料Ｎｏ．６はＶ１００％（ａ＝０％）のものである。なお試料Ｎｏ．１～Ｎｏ．６において、ａ１層の厚みは約９ｎｍであり、ａ２層の厚みは約１２ｎ

ｍであった。

次に作製した試料に対して、硬質皮膜の最表面に対し試験片を５度傾けた皮膜断面を鏡面研磨にて調整し、その中の交互積層部（Ａ層）に該当する観察面において、光学顕微鏡にて観察を行った。本発明例である試料Ｎｏ．２の写真を図１に、比較例である試料Ｎｏ．６の写真を図２に示す。図中の光学顕微鏡写真において、白色の斑点がドロップレットである。本発明例であるＮｏ．１，２（Ｍ：Ｍｏ，Ｗ）のターゲットを用いて作製したＡ層においては、比較例であるＮｏ．３～５（Ｍ：Ｃｒ，Ｆｅ，Ｎｂ）およびＶ１００％（ａ＝０％）のＮｏ．６のターゲットを用いたものに比べて、ドロップレットは著しく低減しており、熱伝導率や融点の高い添加元素によりドロップレットを低減できることが示された。

[0027] [表1]

試料No.	ターゲット原子比	添加元素Mの熱伝導率(W/mK)	添加元素Mの融点(K)	ドロップレット量	備考
No.1	80V-20Mo	137	2903	少	本発明例
No.2	80V-20W	174	3653	少	本発明例
No.3	80V-20Cr	91.3	2163	多	比較例
No.4	80V-20Fe	78.2	1809	多	比較例
No.5	80V-20Nb	54.1	2793	多	比較例
No.6	100V	31.6	2108	多	比較例

[0028] （実施例２）

次に、実施例１でドロップレット低減効果がみられた添加元素Ｍ（Ｗ、Ｍｏ）の添加量について検討した。本発明例となるターゲット材を原子比における組成式が$V_{1-a}M_a$となるように実施例１と同じ要領で作成した。作製したターゲットの組成を表２に示す。被覆工程に関しても、皮膜の材質以外は実施例１と同じ工程で実施し、試料Ｎｏ．７～試料Ｎｏ．１３を作製した。ここで試料Ｎｏ．８は実施例１の試料Ｎｏ．１と、試料Ｎｏ．１１は実施例

１の試料Ｎｏ．２と、試料Ｎｏ．１３は実施例１の試料Ｎｏ．６と同じものを使用した。

次に作製した試料に対して、硬質皮膜の最表面に対し試験片を５度傾けた皮膜断面を鏡面研磨にて調整し、その中の交互積層部（Ａ層）に該当する観察面において、硬さの測定と皮膜成分の定量分析を行った。ブルカーエイエックスエス社製のナノインデンテーション装置を用い、観察面の硬さ（ナノインデンテーション硬度）とヤング率を測定した。この硬さと弾性率の測定は、押込み荷重５０００μＮで１０点測定し、その平均値から求めた。皮膜成分の定量分析は、電子プローブマイクロアナライザー（ＥＰＭＡ；日本電子（株）製ＪＸＡ－８９００Ｒ）を用いて分析した。分析値は、加速電圧１５ｋＶとしたスポット測定を５箇所実施し、その平均値とした。Ａｌ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎの測定値から（Ｖ，Ｍ）中に占めるＭｏ，Ｗ量を求め、ａ２層の金属成分組成とした。結果を表２に示す。なお表には記載していないが、Ｂ層の金属成分比率も、ａ２層の金属成分比率と同じ水準であることを確認済みである。また、表には記載していないが、比較例として５０Ｖ－５０Ｍｏ、５０Ｖ－５０Ｗについても検討を行った。結果としていずれのターゲットも他の実施例に比べ、アーク放電が安定せず、所望の厚さの皮膜を形成させることが困難であったため、実験を中止した。

[0029] [表2]

試料No.	ターゲット原子比	a2層金属成分比率	A層厚さ（μm）	A層硬さ（GPa）	A層ﾔﾝｸﾞ率（GPa）	備考
No.7	90V-10Mo	93V-7Mo	19.4	27.2	309	本発明例
No.8	80V-20Mo	84V-16Mo	20.0	30.8	328	本発明例
No.9	65V-35Mo	67V-33Mo	16.9	31.8	349	本発明例
No.10	90V-10W	93V-7W	16.8	30.4	323	本発明例
No.11	80V-20W	83V-17W	16.2	33.1	336	本発明例
No.12	65V-35W	68V-32W	17.1	33.5	349	本発明例
No.13	100V	100V	20.8	22.3	270	比較例

[0030] 定量分析の結果、ａ２層の金属成分組成におけるＭｏ、Ｗはターゲットに含有された量の７０％以上被覆層に取り込まれており、さらにターゲットにＭｏ、Ｗを多く含むほどａ２層に含むＭｏ、Ｗ量の占める割合は増加していることから、本発明においてはａ２層を効率良く合金化できていることが判った。また、硬さ試験の結果、ａ２層にＭｏ、Ｗを多く含む皮膜は硬さ、ヤング率ともに増加していた。硬さは耐摩耗性と、ヤング率は剛性とそれぞれ正の相関があることから、本発明においては皮膜の耐摩耗性、耐久性に効果のあることが示された。

[0031] 次に、皮膜に含まれるドロップレットの定量評価を行った。実施例で観察した箇所と同様の交互積層部に該当する皮膜断面から、縦１００μｍ横１００μｍの領域を、それぞれ５領域抽出した。そして、個々の前記領域について、ＥＰＭＡにて元素マップ分析を行い、円相当径が０．１μｍ以上のＶ、Ｍｏ、Ｗのドロップレットについて個数、面積を求めた。画像処理および解析には、オープンソース・ソフトウェアＩｍａｇｅＪを用いた。図１に試料Ｎｏ．２の、図２に試料Ｎｏ．１３の、前記領域内におけるＶの元素マッピング画像、および、該元素マッピング画像を二値化処理した画像（視野面積１００μｍ×１００μｍ）を示す。なお図３、４において、白色の斑点がドロップレットである。

[0032] 続いて、個々の領域で求めたドロップレットの個数、面積の数値を、前記５領域で集計して、試料Ｎｏ．７～１３におけるドロップレットの個数、面積率を求めた。なお試料Ｎｏ．１３におけるドロップレットはＶのドロップレット個数を示しており、（$V_{1-a}M_a$）合金ターゲットを用いている試料Ｎｏ．７～１２については、ＶのドロップレットとＭ（ＭｏまたはＷ）のドロップレットとを合算した個数を示している。測定結果を表３に示す。表３および図３、図４に示すように、交互積層部のドロップレットの面積率および個数は、本発明におけるＶＭＮ系皮膜において著しく減少しており、ＭのＶに対する含有率が高くなるほどその効果が顕著であることが確認できた。

[0033]

[表3]

試料 No.	ターゲット原子比	ドロップレット面積率(%)	ドロップレット個数	備考
No. 7	90V-10Mo	0. 27	940	本発明例
No. 8	80V-20Mo	0. 09	419	本発明例
No. 9	65V-35Mo	0. 06	227	本発明例
No. 10	90V-10W	0. 63	418	本発明例
No. 11	80V-20W	0. 44	368	本発明例
No. 12	65V-35W	0. 19	101	本発明例
No. 13	100V	1. 05	1225	比較例

[0034] （実施例３）

続いて、本発明例と比較例の試料の摺動特性を比較する試験を行った。被覆する基材は６０ＨＲＣに調整したプリハードン鋼（１５ｍｍ×１０ｍｍ×１０ｍｍ）の鏡面研摩、脱脂洗浄済みのものを準備し、複数のターゲットが取り囲む中心で基材が回転する構造のアークイオンプレーティング装置内に設置した。ａ１層用のターゲットにはＡｌＣｒＳｉターゲット（Ａｌ６０Ｃｒ３７Ｓｉ３（ａｔ％））を用い、ａ２層用のターゲットには（Ｖ８０Ｗ２０（ａｔ％））合金ターゲットまたはＶターゲットを用いた。その後初期工程として、装置内にて基材を４５０℃で加熱脱ガスした後、Ａｒガスを導入し、基材表面のプラズマクリーニング処理（Ａｒイオンエッチング）を行った。続いて、プラズマクリーニング処理後の基材に被覆を行った試料Ｎｏ．１４～２０を作製した。試料Ｎｏ．１４は、基材上にＡｌＣｒＳｉＮ層を３．０μｍ形成した上に、ＡｌＣｒＳｉＮ（ａ１層）とＶＷＮ（ａ２層）との交互積層構造からなる皮膜（Ａ層：交互積層部）を９．３μｍ積層して製造した。試料Ｎｏ．１５、１６は、基材上にＣｒＮ層を４．４μｍ形成し、続いてＣｒＮ層の直上にＡｌＣｒＳｉＮとＣｒＮとの交互積層構造からなる皮膜を２．８μｍ被覆したうえに、ＡｌＣｒＳｉＮ（ａ１層）とＶＷＮ（ａ２層）との交互積層構造からなる皮膜を（Ａ層：交互積層部）を２．４μｍ被覆した。試料Ｎｏ．１７～２０は、ＡｌＣｒＳｉＮ（ａ１層相当）とＶＮ（

ａ２層相当）との交互積層構造からなる皮膜を１３μｍ被覆した。試料Ｎｏ．１４～２０において、ａ１層の厚みは約９ｎｍであり、ａ２層の厚みは約１２ｎｍであった。

[0035] この摺動試験で用いた装置の模式図を図５、図６（ａ）（ｂ）に示す。図５は試験装置の上面図であり、図６（ａ）（ｂ）は図５の側面図である。上記の図に示すように、本実施形態で用いた試験装置は、試料設置部１４に試料を取り付けて保持するアーム部１５を含む保持機構１１と、回転しながら上記試料に対して接触及び非接触を繰り返す接触治具１０と、接触治具１０を回転自在に保持する回転機構（図示省略）とを備えている。接触治具１０は、回転軸Ａｘ１を有する軸部１２と、回転軸Ａｘ１から偏心した中心軸Ａｘ２を有する円形板状部１３とから構成される。なお図５、６からは確認できないが、アーム部が設置される保持機構の本体部には、上記アーム部１５を進退自在に収納保持する収納穴が形成されており、収納穴の中にはバネ機構が設置されており、予め試料に付与する垂直抗力を試験中も一定に保つように構成されている。また、上記保持機構の本体部には、力センサが組み込まれており、試料に付与される垂直抗力と、摺動試験中に水平方向に付与される摩擦力をリアルタイムで計測できる。上述した構成により、本実施形態で用いる試験装置は、実際の加工状態を模擬した金型を準備しなくても、実際の使用環境に近い金型材料の摩耗評価を行うことができる。上述したアーム部１５の先端に本発明例および比較例の試料を取り付け、硬さが４５ＨＲＣのＳＫＤ６１製の円形板状部（被加工材に相当する）を回転速度５００ｍｍ／ｓで回転させて、本発明例および比較例の試料と円形板状部とを７０００回摺動させた。摺動実験の際の潤滑に関しても、実際の使用環境における油膜切れを再現するために、円形板状部と試料との摩擦係数μが０．２５に達した際に潤滑油を試料表面に塗布する、間欠潤滑方式とした。摩擦係数は、上記力センサで計測される摩擦力の垂直抗力に対する比で試験中リアルタイムに求めた。本発明例および比較例のなかで最大摩擦仕事量（最大摩擦力［Ｎ］×摺動長さ［ｍｍ］から導出）を変更した試料も作成し、摺動回数１

０００回毎（１０００回未満は摺動回数が１００回毎）に試料の摺動部を観察した。各試料の試験結果を、表４に示す。

[0036] [表4]

試料 No.	荷重(N)	摺動長さ(mm)	最大摩擦力(N)	最大摩擦仕事量(J)	観察結果※	備考
No. 14	3000	43	750	32.3	膜破壊無し	本発明例
No. 15	2300	78	600	46.8	膜破壊無し	本発明例
No. 16	3200	78	800	62.4	膜破壊無し	本発明例
No. 17	3000	43	750	32.3	膜破壊有り(6000 回目)	比較例
No. 18	4000	43	1000	43.0	膜破壊有り(3000 回目)	比較例
No. 19	2300	78	600	46.8	膜破壊有り(2000 回目)	比較例
No. 20	3000	78	750	58.5	膜破壊有り(400 回目)	比較例

※摺動回数が７０００回に達するまでの膜破壊有無

[0037] 表４より、本発明例であるＮｏ．１４～Ｎｏ．１６の試料は、摺動回数が７０００回に達しても膜の破壊が確認されず、さらなる継続試験が可能な状態であり、非常に良好な摺動特性を有していることを確認した。対して比較例であるＮｏ．１７～Ｎｏ．２０の試料はいずれも摺動回数６０００回以内で膜の破壊が発生しており、最大摩擦仕事量が大きいほど早く破壊が発生していることを確認した。以上より本発明例の皮膜は、従来の皮膜よりも摺動特性を大幅に向上させることができ、金型寿命の向上に有効であることが確認できた。

符号の説明

[0038] １０：接触治具

１１：ワーク保持機構

１２：軸部

１３：板状部

１４：試料設置部

１５：アーム部

Ａｘ１：回転軸

Ａｘ２：板状部の中心軸

請求の範囲

[請求項1] 作業面に硬質皮膜を有する被覆金型であって、

前記硬質皮膜は、Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、

（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層されたＡ層を含む、被覆金型。

[請求項2] 前記Ａ層の上層に形成され、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ０．１μｍ以上のＢ層をさらに含む、請求項１に記載の被覆金型。

[請求項3] 前記硬質皮膜のＡ層におけるヤング率が２５０ＧＰａ以上、ナノインデンテーション硬度が２５ＧＰａ以上である、請求項１または２に記載の被覆金型。

[請求項4] 作業面に硬質皮膜を有する被覆金型の製造方法であって、

Ｃｒ系窒化物である厚さ１００ｎｍ以下のａ１層と、

（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ８０ｎｍ以下のａ２層と、が交互に積層されたＡ層を被覆する工程を含み、

前記ａ２層は、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である硬質皮膜形成用ターゲットを用いる、、被覆金型の製造方法。

[請求項5] 前記Ａ層の上層に、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）の窒化物または炭窒化物からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である厚さ０．１μ

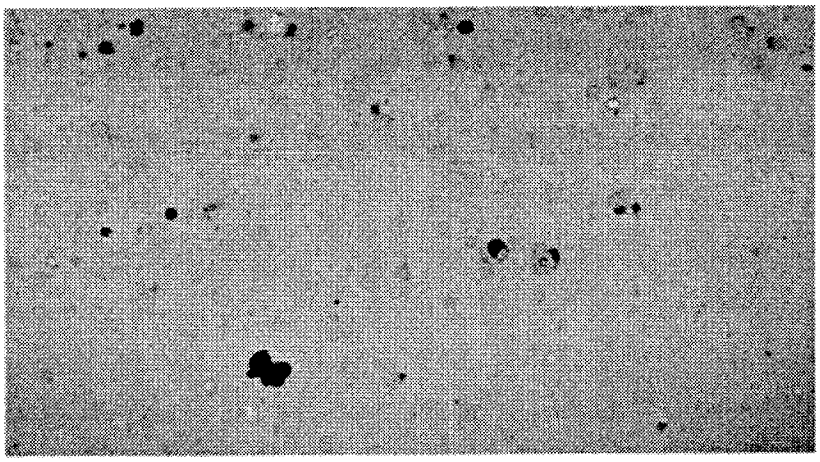
ｍ以上のＢ層を被覆する工程

をさらに含み、

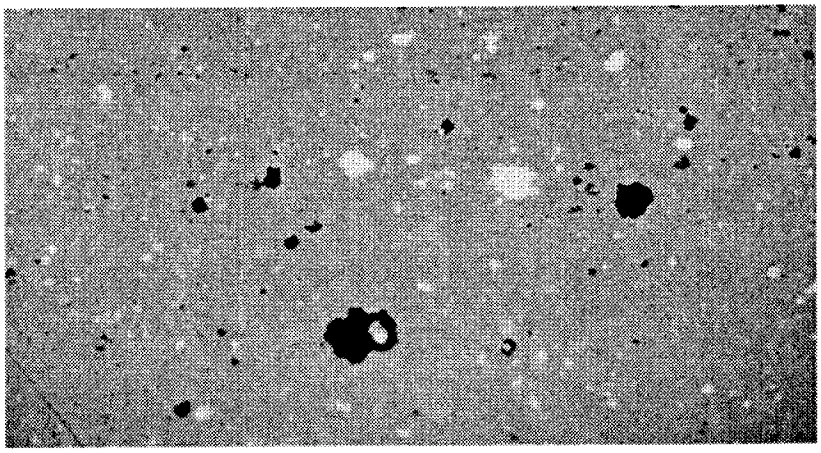
前記Ｂ層は、（$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である硬質皮膜形成用ターゲットを用いる、請求項４に記載の被覆金型の製造方法。

[請求項6] （$V_{1-a}M_a$）（ＭはＭｏ、Ｗから選択される少なくとも一種）からなり、ＶとＭとの合計に対するＭの原子比ａが０．０５以上０．４５以下である、硬質皮膜形成用ターゲット。

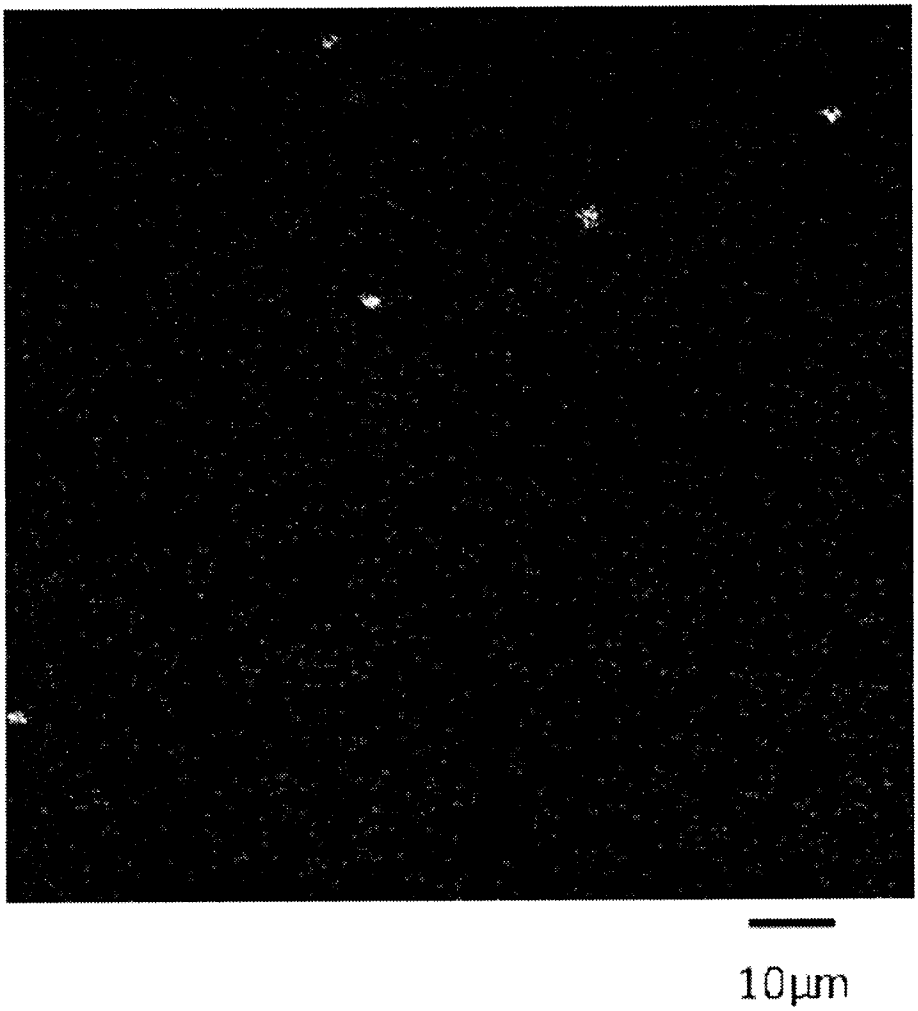
[図1]



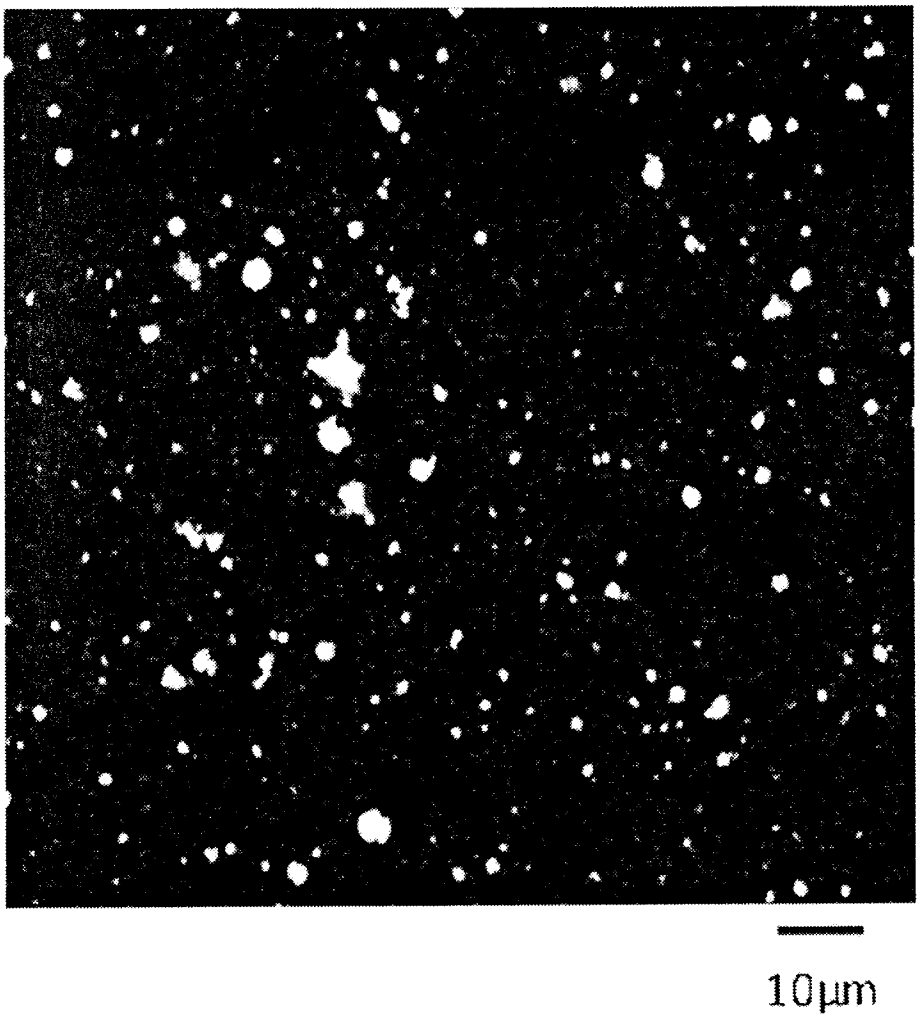
[図2]



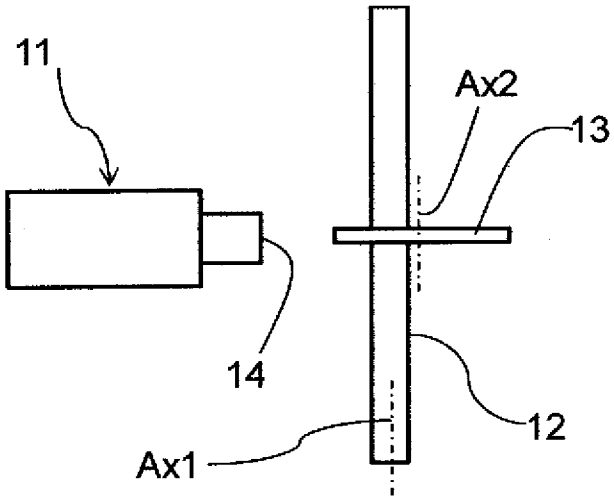
[図3]



[図4]

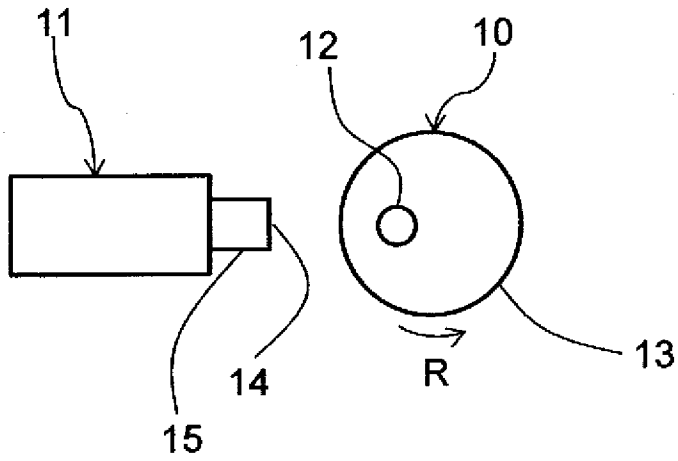


[図5]

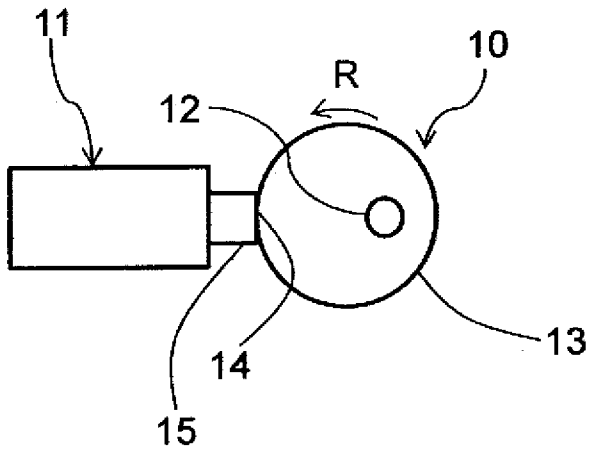


[図6]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C 14/06(2006.01)i; B21D 37/01(2006.01)i
FI: C23C14/06 P; C23C14/06 H; B21D37/01

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)
C23C14/06; B21D37/01

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2017/199730 A1 (KOBE STEEL, LTD.) 23.11.2017 (2017-11-23) paragraphs [0001], [0070] claim 1	6 1-5
A	JP 2015-142944 A (HITACHI METALS, LTD.) 06.08.2015 (2015-08-06) claims 1-8	1-6
A	WO 2016/171273 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 27.10.2016 (2016-10-27) claims 1-5	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 May 2020 (27.05.2020)	09 June 2020 (09.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011956

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/199730 A1	23 Nov. 2017	JP 2017-206756 A paragraphs [0001], [0070]	
JP 2015-142944 A	06 Aug. 2015	JP 2011-183545 A claims 1–8	
WO 2016/171273 A1	27 Oct. 2016	US 2018/0141102 A1 claims 1-7 CN 107532279 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/011956

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 14/06(2006.01)i; B21D 37/01(2006.01)i
FI: C23C14/06 P; C23C14/06 H; B21D37/01

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））

C23C14/06; B21D37/01

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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	WO 2017/199730 A1 (株式会社神戸製鋼所) 23.11.2017 (2017-11-23) 段落０００１、００７０	6
A	請求項１	１－５
A	JP 2015-142944 A (日立金属株式会社) 06.08.2015 (2015-08-06) 請求項１－８	１－６
A	WO 2016/171273 A1 (日立金属株式会社) 27.10.2016 (2016-10-27) 請求項１－５	１－６

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
27.05.2020	09.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
神▲崎▼　賢一　4G 6109
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/011956

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/199730 A1	23.11.2017	JP 2017-206756 A 段落０００１、００７０	
JP 2015-142944 A	06.08.2015	JP 2011-183545 A 請求項１－８	
WO 2016/171273 A1	27.10.2016	US 2018/0141102 A1 請求項１－７ CN 107532279 A	