

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167032 A1

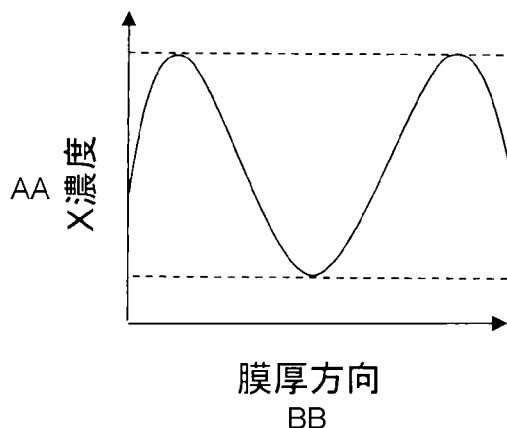
- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055531
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-081410 2015 年 4 月 13 日(13.04.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, 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: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: HARD COATING FILM

(54) 発明の名称: 硬質皮膜

[図2A]



AA... CONCENTRATION OF X
BB... FILM THICKNESS DIRECTION

(57) Abstract: Provided is a hard coating film formed on a substrate surface, the film comprising a nitride or carbonitride including Al, Cr, and at least one element X having a larger atomic number than Cr and selected from the group consisting of Group IV elements, Group V elements, and Group VI elements, wherein maximum concentration points of element X are repeatedly present in a direction perpendicular to the substrate surface, at least one minimum concentration point of element X is present between vertically adjacent maximum concentration points of element X, and the composition of the film continuously changes vertically.

(57) 要約: 基材表面に形成される硬質皮膜であって、Crよりも原子番号の大きい第4族元素、第5族元素および第6族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素Xと、AlとCrとを含む窒化物または炭窒化物からなり、X元素の濃度最高点が基材表面に対して垂直方向に繰り返し存在し、且つ、垂直方向に隣り合うX元素の濃度最高点の間に、X元素の濃度最低点が1つ以上存在し、組成が垂直方向に連続的に変化する硬質皮膜。

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：硬質皮膜

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜に関する。特に耐摩耗性に優れた硬質皮膜に関する。

背景技術

[0002] 従来より、切削工具や金型などの治工具の長寿命化を目的に、 $AlCrN$ 等の硬質皮膜を、治工具の表面にコーティングして該治工具の耐摩耗性を向上させることが行われている。

[0003] 例えば、特許文献1では、組成式が $(Cr_{1-x}Al_x)N$ の Al 最高含有点と、組成式が $(Cr_{1-y}Al_y)N$ の Al 最低含有点とが、交互に繰り返し存在し、且つ、膜厚方向にそって Al 含有量が連続的に変化する成分濃度分布構造を有する硬質皮膜が開示されている。更に、上記構成により、被覆超硬工具の耐チップング性を向上できることが示されている。

[0004] また、特許文献2～4には、硬質皮膜を、 Cr と Al と Ta 等の複合窒化物である薄層A層と薄層B層の交互積層構造とすることにより、表面被切削工具の耐摩耗性を向上できることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第3969230号公報

特許文献2：日本国特開2007-105843号公報

特許文献3：日本国特開2009-101475号公報

特許文献4：日本国特許第5459618号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献2～4のように組成濃度や組織の異なる層が積層されている硬質皮膜では、層の界面で剥離が生じやすく、耐摩耗性が低下するおそれがあった。

[0007] また、上記特許文献1のように積層構造を有しない硬質皮膜であっても、切削工具等にはより優れた耐摩耗性が求められることから、更なる検討が必要である。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、例えば切削工具や金型などの治工具等の表面に形成されて、該切削工具等の耐摩耗性を十分に向上させることのできる、耐摩耗性に優れた硬質皮膜を実現することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 基材表面に形成される硬質皮膜であって、C rよりも原子番号の大きい第4族元素、第5族元素、および第6族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素Xと、AlとC rとを含む窒化物または炭窒化物からなり、上記元素Xの濃度が最高となる下記組成のX濃度最高点が、上記基材表面に対して垂直方向に繰り返し存在し、且つ、上記垂直方向に隣り合う上記X濃度最高点の間に、上記元素Xの濃度が最低となる下記組成のX濃度最低点が1つ以上存在し、組成が上記垂直方向に連続的に変化するところに要旨を有する。

[X濃度最高点]

組成式が $\text{Al}_m\text{Cr}_{(1-m-n)}\text{X}_n(\text{N}_\alpha\text{C}_{(1-\alpha)})$ であり、原子比で、

$$0.25 \leq m \leq 0.70、$$

$$0.05 \leq n \leq 0.45、$$

$$1 - m - n > 0、および$$

$$0.50 \leq \alpha \leq 1 \text{ を満たす点。}$$

[X濃度最低点]

組成式が $\text{Al}_x\text{Cr}_{(1-x-y)}\text{X}_y(\text{N}_\beta\text{C}_{(1-\beta)})$ であり、原子比で、

$$0.40 \leq x \leq 0.80、$$

$$0.01 \leq y \leq 0.35、$$

$$0.50 \leq \beta \leq 1、$$

$$1 - x - y > 0、および$$

$n/y > 1.0$ を満たす点。

[0010] 本発明の好ましい実施形態において、上記硬質皮膜は、全厚さが $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0011] 本発明の好ましい実施形態において、上記硬質皮膜は、結晶の平均アスペクト比が 2.5 以上、且つ、該結晶の長径が、 X 濃度最高点のつながりがなす層に対して $60 \sim 120^\circ$ の向きを有する繊維状組織を含む。

[0012] 本発明の好ましい実施形態において、上記硬質皮膜は、上記結晶の短径の平均長さが $0.1 \sim 30 \text{nm}$ である。

[0013] 本発明には、上記硬質皮膜を基材表面に有する硬質皮膜被覆部材も包含される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、耐摩耗性に優れた硬質皮膜を実現できる。またこの硬質皮膜を、切削工具や金型などの治工具、特に、穴あけ加工や歯切り加工のような重切削用の工具等の表面に形成すれば、該切削工具等の耐摩耗性を向上でき、該切削工具等の長寿命化を実現できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の硬質皮膜の断面の概略模式図を示す。

[図2A]図2Aは、本発明の硬質皮膜の膜厚方向の組成変化の概略模式図を示す図であり、 X 濃度最高点と X 濃度最低点とが交互に存在する場合を示す。

[図2B]図2Bは、本発明の硬質皮膜の膜厚方向の組成変化の概略模式図を示す図であり、 X 濃度最高点及び X 濃度最低点に該当しない X 濃度の起伏が存在する場合を示す。

[図2C]図2Cは、本発明の硬質皮膜の膜厚方向の組成変化の概略模式図を示す図であり、隣り合う X 濃度最高点の間に X 濃度最低点が2つ以上存在する場合を示す。

[図3A]図3Aは、試験No. 5の皮膜の断面のTEM (Transmission Electron Microscope、透過電子顕微鏡) 画像を示す。

[図3B]図3 Bは、試験No. 20の皮膜の断面のTEM (Transmission Electron Microscope、透過電子顕微鏡) 画像を示す。

[図4A]図4 Aは、試験No. 19の皮膜の断面のTEM (Transmission Electron Microscope、透過電子顕微鏡) 画像を示す。

[図4B]図4 Bは、試験No. 18の皮膜の断面のTEM (Transmission Electron Microscope、透過電子顕微鏡) 画像を示す。

[図5]図5は、本発明の硬質皮膜の断面の概略模式図を示す。

[図6]図6は、本発明の硬質皮膜の膜厚方向の組成変化の概略模式図を示す。

[図7]図7は、本発明の硬質皮膜の繊維状組織の概略模式図を示す。

[図8]図8は、本発明の硬質皮膜の繊維状組織の概略模式図を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明者らは、前記課題を解決すべく、切削工具や金型などの治工具の表面に形成される硬質皮膜について鋭意研究を重ねた。その結果、AlとCrとを含む窒化物または炭窒化物に、Crよりも原子番号の大きい第4族元素、第5族元素、および第6族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素Xを含有させること；下記のX濃度最高点とX濃度最低点を基材表面に対して垂直方向に繰り返し存在させること；更に、組成を上記垂直方向に連続的に変化させることにより、耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[X濃度最高点]

組成式が $\text{Al}_m\text{Cr}_{(1-m-n)}\text{X}_n(\text{N}_\alpha\text{C}_{(1-\alpha)})$ であり、原子比で、

$0.25 \leq m \leq 0.70$ 、

$0.05 \leq n \leq 0.45$ 、

$1 - m - n > 0$ 、および

$0.50 \leq \alpha \leq 1$ を満たす点。

[X濃度最低点]

組成式が $A_{1-x}C_{r(1-x-y)}X_y(N_\beta C_{(1-\beta)})$ であり、原子比で、

$0.40 \leq x \leq 0.80$ 、

$0.01 \leq y \leq 0.35$ 、

$0.50 \leq \beta \leq 1$ 、

$1-x-y > 0$ 、および

$n/y > 1.0$ を満たす点。

[0017] 以下、図1を参照しながら、本発明を特徴付ける硬質皮膜のX濃度最高点とX濃度最低点について説明する。図1に模式的に示すように、本発明の硬質皮膜は、元素Xの濃度が最高となるX濃度最高点11A、11B、11C、12A、12B、12Cを有する。図1では、上記X濃度最高点のつながりがX濃度最高層11、12を形成している。また、本発明の硬質皮膜は、元素Xの濃度が最低となるX濃度最低点21A、21B、21C、22A、22B、22Cを有する。図1では、上記X濃度最低点21A、21B、21CのつながりがX濃度最低層21を、22A、22B、22CのつながりがX濃度最低層22を形成している。上記X濃度最高点と上記X濃度最低点は、基材表面に対して垂直方向、即ち図1の両矢印方向に交互に繰り返し存在している。以下では、基材表面に対して垂直方向を膜厚方向と呼ぶ場合がある。

[0018] 上記図1では、X濃度最高点とX濃度最低点が交互に存在しているが、本発明の硬質皮膜は、必ずしも膜厚方向にX濃度最高点とX濃度最低点が交互に存在していなくとも良い。後記する図2Bに示すとおり、X濃度最高点やX濃度最低点に該当しないX濃度の起伏を更に有していても良い。また、後記する図2Cに示すとおり、膜厚方向に隣り合うX濃度最高点の間に、X濃度最低点が2つ以上存在していても良い。

[0019] 前記X濃度最高点は、図1に示すように基材表面に平行方向につながり層を形成していることが好ましいが、必ずしも連続的につながっている必要はなく不連続部分を有していてもよい。本発明では、この様にX濃度最高点が

連続的につながっている状態とX濃度最高点の不連続部分を有する状態とをまとめて、X濃度最高層という。

[0020] 前記X濃度最低点も、図1に示すように基材表面に平行方向につながり層を形成していることが好ましいが、必ずしも連続的につながっている必要はなく不連続部分を有していてもよい。本発明では、この様にX濃度最低点が連続的につながっている状態とX濃度最低点の不連続部分を有する状態とをまとめて、X濃度最低層という。

[0021] X濃度最高点とX濃度最低点に含まれる元素Xは、Crよりも原子番号の大きい第4族元素、第5族元素、および第6族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素である。元素Xは、硬質皮膜の硬さ向上、および安定な酸化物を形成する元素である。そのため、X濃度最高点は、硬質皮膜の硬さ向上、および安定な酸化物形成に寄与して、耐摩耗性向上する。一方、X濃度最低点は、Al量が多くなるため、後で説明する通り、耐酸素遮蔽性の向上に寄与して、耐摩耗性を向上する。

[0022] 上記X濃度最高点は後述する実施例に示すとおりTEMにより特定することができる。元素XはAl、Crよりも原子量の大きい元素であるため、元素Xが多い部分は、電子線が透過しにくくなり、TEMの撮影画像では黒く観察される。そのため、TEMの撮影画像で明度の最も低い点をX濃度最高点とする。更に、厳密にX濃度最高点を特定する場合には、EDX分析を行いX濃度が最も高い点を特定すればよい。一方、X濃度最低点は、TEMの撮影画像で明度の最も高い点をX濃度最低点とする。更に、厳密にX濃度最低点を特定する場合には、EDX分析を行いX濃度が最も低い点を特定すればよい。

[0023] 本発明の硬質皮膜は、組成を膜厚方向に連続的に変化させることにより、界面を生じさせず耐摩耗性の向上を実現している。上記「連続的に」とは、例えば、図1に示す通り、X濃度最高点11A、11B、11CからX濃度最低点22A、22B、22Cに向けて、階段状ではなく滑らかに組成が変化し、X濃度最低点22A、22B、22CからX濃度最高点12A、12

B、1 2 Cに向けても階段状ではなく滑らかに組成が変化することを意味する。図2 A～図2 Cは、本発明の硬質皮膜の膜厚方向の組成変化の概略模式図である。図2 Aおよび図2 Bを参照すると、上記連続的な組成の変化を容易に理解することができる。また、膜厚方向に隣り合うX濃度最高点の間にX濃度最低点が2つ以上存在する場合は、図2 Cに例示の通り、X濃度最高点とX濃度最低点の間、および隣り合うX濃度最低点の間で、膜厚方向に階段状ではなく滑らかに組成が変化することを意味する。

[0024] 以下では、X濃度最高点とX濃度最低点の成分組成等について詳述する。

[0025] [X濃度最高点]

元素Xは、上述の通り、硬質皮膜の硬さ向上、および安定な酸化物形成に寄与する元素である。更に、後述する繊維状組織の形成に寄与する元素でもある。このような効果を有効に発揮させるために、X濃度最高点における元素Xの原子比の下限を0.05以上とする。以下、X濃度最高点における元素Xの原子比nを「X量n」ということがある。X量nの下限は、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.14以上、更に好ましくは0.18以上、より更に好ましくは0.240以上である。一方、X量nが増える程、安定な酸化物が形成されやすくなるが、元素Xが過度に含まれていると元素Xを主体とする化合物が形成され、硬質皮膜が脆くなり耐摩耗性が低下する。そのため、X量nの上限は0.45以下とする。X量nの上限は、好ましくは0.43以下、より好ましくは0.40以下である。

[0026] なお、X量nは、元素Xを2種以上含むときはこれらの原子比の合計であり、元素Xを1種含むときは単独の原子比である。

[0027] A I は、酸化されたときに緻密な酸化被膜を形成して耐酸素遮蔽性を向上する元素である。更に、A I は、耐摩耗性および硬度の向上に有効な元素でもある。このような効果を有効に発揮させるために、X濃度最高点におけるA I の原子比の下限を0.25以上とする。以下、X濃度最高点におけるA I の原子比mを「A I 量m」ということがある。A I 量mの下限は、好ましくは0.28以上、より好ましくは0.30以上である。一方、A I が過度

に含まれていると、硬度の低い六方晶が形成され、硬度が低下する。そのため、Al量 m の上限は0.70以下とする。Al量 m の上限は、好ましくは0.69以下、より好ましくは0.68以下である。

[0028] Crは、皮膜強度の向上に有効な元素である。X濃度最高点におけるCrの原子比 $1-m-n$ は、1から元素Xの原子比とAlの原子比を差し引いた値である。以下、X濃度最高点におけるCrの原子比 $1-m-n$ を「Cr量 $1-m-n$ 」ということがある。Cr量 $1-m-n$ の下限は0超である。Cr量 $1-m-n$ の下限は、例えば0.10以上とすることができ、更には0.12以上、更には0.15以上とすることができる。一方、Cr量 $1-m-n$ の上限は組成から0.70以下と算出できる。Cr量 $1-m-n$ の上限は、例えば0.50以下とすることができ、更には0.45以下、更には0.40以下とすることができる。

[0029] X濃度最高点におけるCの原子比 $1-\alpha$ は、1からNの原子比 α を差し引いた値であり、計算上、0以上0.50以下である。以下、X濃度最高点におけるCの原子比 $1-\alpha$ を「C量 $1-\alpha$ 」ということがある。更に、以下、X濃度最高点におけるNの原子比 α を「N量 α 」ということがある。

[0030] 本発明の $Al_mCr_{(1-m-n)}X_n(N_\alpha C_{(1-\alpha)})$ で示されるX濃度最高点は、Cがゼロの場合、窒化物である。このように本発明の硬質皮膜は基本的に窒化物をベースとするものであるが、皮膜の潤滑性向上のためにCを添加してもよい。

[0031] 上記Cの効果を有効に発揮させる場合には、C量 $1-\alpha$ の下限は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上である。一方、Cが過度に含まれていると靱性が失われ脆くなる。そのため、C量 $1-\alpha$ の上限は0.50以下とする。C量 $1-\alpha$ の上限は、好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。

[0032] 次に、X濃度最低点について説明する。

[0033] [X濃度最低点]

元素Xは、前述の通り硬質皮膜の硬さ向上、および安定な酸化物形成に寄

与する元素である。更に、後述する繊維状組織の形成に寄与する元素でもある。このような効果を有効に発揮させるために、X濃度最低点における元素Xの原子比の下限を0.01以上とする。以下、X濃度最低点における元素Xの原子比yを「X量y」ということがある。X量yの下限は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.06以上、更に好ましくは0.065以上である。一方、X量yが増える程、安定な酸化物が形成されやすくなるが、元素Xが過度に含まれていると、元素Xを主体とする化合物が形成され、硬質皮膜が脆くなり耐摩耗性が低下する。そのため、X量yの上限は0.35以下とする。X量yの上限は、好ましくは0.33以下、より好ましくは0.30以下、更に好ましくは0.280未満である。

[0034] なお、X量yは、元素Xを2種以上含むときはこれらの原子比の合計であり、元素Xを1種含むときは単独の原子比である。

[0035] X濃度最高点の元素Xの濃度が、X濃度最低点の元素Xの濃度よりも大きいと、X濃度最高点およびX濃度最低点は、それぞれの効果を有効に発揮することができる。即ち、X量n/X量yの値は1.0超である必要がある。好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、更に好ましくは1.25以上、より更に好ましくは1.3以上である。上記値の上限は、特に限定されないが、大きすぎると元素Xの成分を主体とした化合物が形成され、硬質皮膜が脆くなり耐摩耗性が低下するおそれがある。そのため、上記値の上限は、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.5以下である。

[0036] Alは、酸化されたときに緻密な酸化被膜を形成して耐酸素遮蔽性を向上する元素である。更に、Alは、耐摩耗性および硬度の向上に有効な元素でもある。このような効果を有効に発揮させるために、X濃度最低点におけるAlの原子比の下限を0.40以上とする。以下、X濃度最低点におけるAlの原子比xを「Al量x」ということがある。Al量xの下限は、好ましくは0.45以上、より好ましくは0.49以上である。一方、Alが過度に含まれていると、硬度の低い六方晶が形成されるため硬度が低下する。そのため、Al量xの上限は0.80以下とする。Al量xの上限は、好まし

くは0.78以下、より好ましくは0.75以下である。

[0037] Crは、皮膜強度の向上に有効な元素である。X濃度最低点におけるCrの原子比 $1-x-y$ は、1から元素Xの原子比とAlの原子比を差し引いた値である。以下、X濃度最低点におけるCrの原子比 $1-x-y$ を「Cr量 $1-x-y$ 」ということがある。Cr量 $1-x-y$ の下限は0超である。Cr量 $1-x-y$ の下限は、例えば0.05以上とすることができ、更には0.10以上、更には0.14以上とすることができる。一方、Cr量 $1-x-y$ の上限は組成から0.59以下と算出できる。Cr量 $1-x-y$ の上限は、例えば0.50以下とすることができ、更には0.45以下、更には0.40以下とすることができる。

[0038] X濃度最低点におけるCの原子比 $1-\beta$ は、1からNの原子比 β を差し引いた値であり、計算上、0以上0.50以下である。以下、X濃度最低点におけるCの原子比 $1-\beta$ を「C量 $1-\beta$ 」ということがある。更に、以下、X濃度最低点におけるNの原子比 β を「N量 β 」ということがある。

[0039] X濃度最低点におけるN量 β 、C量 $1-\beta$ の範囲、その設定理由、および好ましい上下限値は、上記X濃度最高点におけるN量 α 、C量 $1-\alpha$ の範囲、その設定理由、および好ましい上下限値と同じである。

[0040] 後述する実施例に記載の方法で測定したX濃度最高層とX濃度最低層との、膜厚方向の平均距離は、特に限定されないが、各濃度の異なる層に機能を付与する観点からは、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上である。一方、上限は各層の応力を緩和する観点からは、好ましくは120nm以下、より好ましくは100nm以下である。

[0041] 隣り合うX濃度最高層の間の膜厚方向の平均距離は、特に限定されないが、成膜速度上の観点からは、好ましくは15nm以上、より好ましくは20nm以上である。一方、上限は層内での破壊を防止する観点からは、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下である。

[0042] 本発明の硬質皮膜の全体の厚さは、特に限定されない。しかし、薄すぎると優れた耐摩耗性が十分に発揮されにくくなる。そのため、硬質皮膜の全厚

さは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である。一方、硬質皮膜の全厚さが厚すぎると、切削中に膜の欠損や剥離が発生しやすくなる。よって硬質皮膜の全厚さは、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0043] 更に、本発明の硬質被膜は、結晶の平均アスペクト比が 2.5 以上、且つ、結晶の長径が、X濃度最高点のつながりがなす層に対して $60\sim120^\circ$ の向きを有する繊維状組織を含んでいてもよい。該繊維状組織を含むことにより、耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0044] 上記繊維状組織を構成する結晶は、上記結晶の長径と、X濃度最高点のつながりがなす層との角度が 90° に近い程、破壊に強くなり耐摩耗性をより高めることができる。そのため、上記結晶の長径は、上述の通りX濃度最高点のつながりがなす層に対して $60\sim120^\circ$ の向きを有することが好ましく、より好ましくは $70^\circ\sim110^\circ$ である。

[0045] 上記結晶の平均アスペクト比（長径の平均長さ／短径の平均長さ）の下限は、好ましくは 2.5 以上である。より好ましくは 3 以上である。一方、本発明の硬質皮膜の成分組成や製造条件等を考慮すると、平均アスペクト比の上限は、おおよそ 50 となる。

[0046] 上記結晶の短径の平均長さは、強度を高める観点から、好ましくは $0.1\ \text{nm}$ 以上、より好ましくは $2.5\ \text{nm}$ 以上である。一方、短径が大きくなり過ぎると繊維状組織から粒状組織に変化するため、上記結晶の短径の平均長さは、好ましくは $30\ \text{nm}$ 以下、より好ましくは $25\ \text{nm}$ 以下である。

[0047] 上記繊維状組織は、皮膜のほぼ全体を占めて存在することが好ましい。

[0048] 上記説明した硬質皮膜を基材上に設けることによって、耐摩耗性に優れた、例えば切削工具や金型などの治工具類、特には、穴あけ加工や歯切り加工のような重切削用の工具等の硬質皮膜被覆部材を実現できる。

[0049] 上記基材の種類は、特に限定されず、次の様な基材が挙げられる。例えばWC-Cr系合金、WC-TiC-Cr系合金、WC-TiC-(TaCまたはNbC)-Cr系合金、WC-(TaCまたはNbC)-Cr系合金等

のWC基超硬合金；例えばTiC-NiMo系合金、TiC-TiN-Ni-Mo系合金等のサーメット；例えばJIS G 4403（2006）に規定されるSKH51やSKD61等の高速度鋼；セラミックス；立方晶型窒化硼素焼結体；ダイヤモンド焼結体；窒化硅素焼結体；酸化アルミニウムと炭化チタンとからなる混合体；等が挙げられる。

[0050] 本発明の硬質皮膜を基材上に形成するにあたり、基材と硬質皮膜の間に、別の金属、窒化物、炭窒化物、炭化物などの中間層を、密着性向上の目的で形成してもよい。

[0051] 本発明の硬質皮膜は、PVD法（Physical Vapor Deposition process、物理的気相成長法）やCVD法（Chemical Vapor Deposition process、化学的気相成長法）等、公知の方法を用いて基材表面に形成できる。こうした方法としては、例えば、アークイオンプレーティング（AIP: Arc Ion Plating）法等のイオンプレーティング法や、スパッタリング法等の反応性PVD法が有効である。

[0052] X濃度最高点とX濃度最低点の間の組成を連続的に変化させる方法としては、例えば、AIP法で成膜する場合は、Xの組成濃度の異なるターゲットを対向させて放電する方法；単一のターゲットで放電してアーク電流を周期的に変化させる方法；ガス圧力を周期的に変化させる方法；ターゲットと基材の距離を周期的に変化させる方法；等が挙げられるが、本発明での形成方法はこれらに限定されるものでない。なお、ターゲットと基材の距離を周期的に変化させる方法によって、X濃度最高点とX濃度最低点の間の組成を連続的に変化させることができる理由は、原子量によって距離による到達確率が異なるからである。

[0053] 上記のようにX濃度最高点とX濃度最低点の間の組成を連続的に変化させることにより、硬質皮膜中で特定方向への結晶の成長が促進される。そのため、上記X濃度最高点とX濃度最低点の間の組成を連続的に変化させる成膜方法は、本発明で規定の繊維状組織を形成するために有効である。

- [0054] また、本発明で規定の繊維状組織を構成する結晶の長径と、X濃度最高点のつながりがなす層との角度を 90° に近づけるためには、基材の表面に均一に成膜することが有効である。
- [0055] 蒸発源であるターゲットとして、上記皮膜を構成するCやN以外の成分であるAl、Cr、元素Xを含むターゲットを用いることが挙げられる。
- [0056] 成膜時の雰囲気ガスとして、窒素ガスを用い、成膜することが挙げられる。炭素含有硬質皮膜を形成する場合には、更に炭化水素ガスを用いても良い。炭化水素ガスとして、メタン、アセチレン等が挙げられる。上記雰囲気ガスには、更にArが含まれていても良い。
- [0057] 硬質皮膜を形成するための装置としては、AIP装置が挙げられる。また、アーク蒸発源とスパッタ蒸発源の両方を備えたPVD複合装置を用いても良い。これらの蒸発源を同時に放電させることによって、AIP法により高速での成膜を確保しつつ、スパッタリング法で蒸発困難な元素を成膜することができる。
- [0058] 上記AIP装置を用いる場合、例えば以下の成膜条件を採用することができる。
- [0059] 成膜時の基材の温度は、基材の種類に応じて適宜選択すればよい。基材と硬質皮膜との密着性を確保する観点からは、成膜時の基材の温度は、好ましくは 300°C 以上、より好ましくは 400°C 以上である。また基材の変形防止等の観点から、好ましくは 800°C 以下、より好ましくは 700°C 以下である。
- [0060] またその他の成膜条件として、雰囲気ガスの全圧： 0.5 Pa 以上 10 Pa 以下、アーク電流： $10\sim 250\text{ A}$ 、基材に印加する直流バイアス電圧： $-10\sim -200\text{ V}$ を採用することができる。

実施例

- [0061] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはい

ずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0062] 硬質皮膜を、AIP装置で基材表面に形成した。詳細には次の通りである。基材として、切削試験用の切削工具（住友電工製マルチドリル MDS085SG $\phi 8.50\text{ mm}$ ノンコート 材種：A1）および断面評価用の鏡面の超硬試験片（ 13 mm 長さ $\times 5\text{ mm}$ 厚）を用意した。この切削工具および超硬試験片をエタノール中にて超音波洗浄し、AIP装置内の回転テーブル上の中心軸から所定距離離れた位置に装着した。 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで排气後、基材を 500°C まで加熱して、その後Arイオンによるエッチングを5分間実施した。次いで、窒素ガスを 4 Pa まで導入し、表1に示すNo. 1～17、19、21～23、25、26の組成、且つ、径が 100 mm ϕ のターゲットを、カソード電極（蒸発源）に配置した。次いで、上記回転テーブル上で 14 rpm の速度で基材を自転させつつ、上記回転テーブルを 5 rpm の速度で公転させた。該基材に、 -70 V の直流バイアス電圧を印加し、カソード電極とアノード電極との間に 150 A の電流を流してアーク放電を発生させた。最終的に全厚さが約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の皮膜が成膜されるように時間を調整して成膜を行い、断面評価用サンプルおよび切削試験用サンプルを得た。

[0063]

[表1]

No.	ターゲット組成(原子比)			
	Al	Cr	Xの種類	X量
1	0.65	0.25	Zr	0.10
2	0.65	0.25	Nb	0.10
3	0.65	0.25	Mo	0.10
4	0.65	0.25	Hf	0.10
5	0.65	0.25	Ta	0.10
6	0.65	0.25	W	0.10
7	0.70	0.20	Mo	0.10
8	0.70	0.20	Ta	0.10
9	0.60	0.15	Mo	0.25
10	0.60	0.15	Ta	0.25
11	0.60	0.35	Mo	0.05
12	0.60	0.35	Ta	0.05
13	0.65	0.25	Mo,W	0.05 ; 0.05
14	0.65	0.25	Nb,Ta	0.05 ; 0.05
15	0.65	0.25	Zr,Hf	0.05 ; 0.05
16	0.65	0.25	Zr	0.10
17	0.65	0.25	Zr	0.10
18	0.65	0.35	—	0
19	0.65	0.35	—	0
20	0.65	0.25	Zr	0.10
21	0.40	0.60	Mo	0.10
22	0.65	0.25	V	0.10
23	0.65	0.25	Zr	0.10
24	—	—	—	—
25	0.58	0.15	Mo	0.27
26	0.55	0.15	Mo	0.30

[0064] 試験No. 16、17、23では、20体積%のメタンガスを含む窒素ガスを用いることにより、皮膜に炭素を含ませた。

[0065] 試験No. 18、20は、表1のNo. 18、20の組成、且つ、100mmφのターゲットを用いたが、上記回転テーブル上で基材を自転および公転させずに、ターゲット正面で静止させて成膜を行った。その他の条件は、上記No. 1～15、21、22、25、26と同じである。試験No. 24は、基材に皮膜を成膜しなかった。

[0066] 断面観察

皮膜の全厚さについては、皮膜が形成された超硬試験片、即ち上記断面評価用サンプルを以下の「試料作製装置」で加工した後、以下の「観察装置」により厚さを測定した。試験No. 1～23、25、26の皮膜の全厚さは約3 μ mであった。

[0067] 試料の加工

試料作製装置：日立製作所製 集束イオンビーム加工観察装置 FB2000A

観察装置：エスアイアイ・ナノテクノロジー製SMI9200 高性能イオン顕微鏡

加速電圧：30 kV (FIB通常加工)

イオン源：Ga

作製方法：FIB (Focused Ion Beam：集束イオンビーム)

加工法で超硬試験片を加工した。試験片最表面保護のため、高真空蒸着装置およびFIBにてカーボン膜をコーティングした後、FIBマイクロサンプリングにて試験小片を摘出した。その後、摘出した小片をFIB加工により透過電子顕微鏡 (TEM) による観察が可能な厚さまで薄片化を行った。

[0068] 組成の分析

観察使用装置：日本電子製 電界放出形透過電子顕微鏡 JEM-2010F

EDX分析装置：Noran製EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) 分析装置Vantage (JEM-2010F付属)

加速電圧：200 kV

観察倍率：750, 000倍

[0069] FIB加工を施した断面評価用サンプルの皮膜断面の皮膜最表面から全厚みの1/5の深さを観察深さとし、任意の1視野で、TEM写真を明視野像で撮影した。なお、組織が不明瞭であったものは、アンダーフォーカス像で撮影した。図3Aに試験No. 5のTEM撮影画像を、図3Bに試験No.

20のTEM撮影画像を、図4Aに試験No. 19のTEM撮影画像を、図4Bに試験No. 18のTEM撮影画像を示す。なお、図3AのTEM撮影画像は、明視野像を示し、図3B、図4A、および図4BのTEM撮影画像は、アンダーフォーカス像を示す。図3Aに示すとおり、最も明度の低い部分を、X濃度最高点のつながりがなすX濃度最高層12とした。X濃度最高層12と、他のX濃度最高層11、13との間に存在する最も明度の高い部分を、X濃度最低点のつながりがなすX濃度最低層22、23とした。TEMに付属のEDXにて、図5に示すとおり、1つのX濃度最高層12内で、基材表面に平行方向である両矢印方向に、20nm以上離れた3点即ちX濃度最高点12A、12B、12Cを測定し、その平均をX濃度最高点の組成とした。同様に、図5に示すとおり、1つのX濃度最低層22内でも、基材表面に平行方向である両矢印方向に、20nm以上離れた3点即ちX濃度最低点22A、22B、22Cを測定し、その平均をX濃度最低点の組成とした。なお、EDXの分析では、Al、Cr、元素Xのみを測定した場合、合計原子比1とした。更に、N、Cのみを測定した場合、合計原子比1とした。また、図3Bに示すとおり、皮膜内に明度の差がほとんどない試験No. 20、および図4Bに示すとおり、皮膜内に明度の差はあるが層を形成していない試験No. 18については、図3AのX濃度最高層11、12、13とX濃度最低層22、23にほぼ対応する位置で同様に組成を分析した。これらの結果を、表2に示す。

[0070]

[表2]

試験 No.	X濃度最高点の組成(原子比)						X濃度最低点の組成(原子比)						X量n /X量y
	Al	Cr	Xの種類	X量(X量n)	N	C	Al	Cr	Xの種類	X量(X量y)	N	C	
1	0.425	0.284	Zr	0.291	1	0	0.648	0.243	Zr	0.109	1	0	2.7
2	0.433	0.274	Nb	0.293	1	0	0.564	0.304	Nb	0.132	1	0	2.2
3	0.415	0.282	Mo	0.303	1	0	0.613	0.257	Mo	0.130	1	0	2.3
4	0.395	0.291	Hf	0.314	1	0	0.559	0.282	Hf	0.159	1	0	2.0
5	0.335	0.339	Ta	0.326	1	0	0.510	0.310	Ta	0.180	1	0	1.8
6	0.346	0.329	W	0.325	1	0	0.520	0.304	W	0.176	1	0	1.8
7	0.486	0.267	Mo	0.247	1	0	0.632	0.255	Mo	0.113	1	0	2.2
8	0.463	0.282	Ta	0.255	1	0	0.622	0.237	Ta	0.141	1	0	1.8
9	0.447	0.184	Mo	0.369	1	0	0.541	0.180	Mo	0.279	1	0	1.3
10	0.457	0.189	Ta	0.354	1	0	0.554	0.174	Ta	0.272	1	0	1.3
11	0.395	0.337	Mo	0.268	1	0	0.544	0.389	Mo	0.067	1	0	4.0
12	0.411	0.348	Ta	0.241	1	0	0.554	0.352	Ta	0.094	1	0	2.6
13	0.328	0.314	Mo,W	0.174 ; 0.184	1	0	0.614	0.275	Mo,W	0.060 ; 0.051	1	0	2.3
14	0.373	0.298	Nb,Ta	0.137 ; 0.192	1	0	0.567	0.301	Nb,Ta	0.054 ; 0.078	1	0	2.5
15	0.454	0.305	Zr,Hf	0.111 ; 0.130	1	0	0.599	0.286	Zr,Hf	0.063 ; 0.052	1	0	2.1
16	0.436	0.290	Zr	0.274	0.89	0.11	0.612	0.274	Zr	0.114	1	0	2.4
17	0.431	0.285	Zr	0.284	0.58	0.42	0.621	0.256	Zr	0.123	0.55	0.45	2.3
18	0.593	0.407	-	0	1	0	0.587	0.413	-	0	1	0	-
19	0.587	0.413	-	0	1	0	0.387	0.613	-	0	1	0	-
20	0.559	0.316	Zr	0.125	1	0	0.563	0.319	Zr	0.118	1	0	1.1
21	0.212	0.495	Mo	0.293	1	0	0.308	0.566	Mo	0.126	1	0	2.3
22	0.609	0.304	V	0.087	1	0	0.610	0.326	V	0.064	1	0	1.4
23	0.418	0.297	Zr	0.285	0.35	0.65	0.628	0.254	Zr	0.118	0.33	0.67	2.4
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	0.286	0.202	Mo	0.512	1	0	0.445	0.231	Mo	0.324	1	0	1.6
26	0.267	0.302	Mo	0.431	1	0	0.382	0.25	Mo	0.368	1	0	1.2

[0071] 上記TEM撮影画像を目視にて観察し、膜厚方向の連続的組成変化を評価した。上記TEM撮影画像において、膜厚方向に連続的に明度が変化している場合を連続的組成変化「有り」とし、膜厚方向に連続的に明度が変化していない場合を連続的組成変化「無し」とした。

[0072] 上記試験No. 1～17、19、21、23、25、26の任意の5箇所のX濃度最低層から最も近いX濃度最高層までの距離をそれぞれ求め、その平均をX濃度最高層とX濃度最低層の平均距離とした。図6に、前述の図2Bの様な組成変化を有する場合の、2箇所のX濃度最低層から最も近いX濃度最高層までの距離W1、W2の測定方法を模式的に示す。また、隣り合うX濃度最高層とX濃度最高層との膜厚方向の距離を任意の5箇所測定し、その平均をX濃度最高層とX濃度最高層の平均距離とした。これらの結果を、表3に示す。

[0073] 繊維状組織の分析

上記「組成の分析」で用いた画像を用いて、観察される結晶の短径と長径を測定した。上記結晶の模式図を図7に示す。図7に示す通り、上記結晶に外接する長方形を想定し、この長方形の長辺の長さLを上記結晶の長径とし、短辺Sの長さを上記結晶の短径とした。なお、図7では、本発明の硬質皮膜における繊維状組織の状態をわかりやすく説明するため、一部の繊維状組織についてのみ示した。上記結晶は各々の大きさが違うため、10本測定し、その平均を短径の平均長さ、長径の平均長さとした。短径の平均長さ、および長径の平均長さに基づいて平均アスペクト比を求めた。平均アスペクト比2.5以上の結晶で構成される組織を繊維状組織と判断した。

[0074] 更に、結晶の長径とX濃度最高層とのなす角度について測定した。上記結晶の模式図を図8に示す。図8に示す通り、上記結晶の長径Lと、X濃度最高点のつながりがなす層、即ちX濃度最高層11との角度 θ を求めた。なお、図8では、本発明の硬質皮膜における繊維状組織の状態をわかりやすく説明するため、一部の繊維状組織についてのみ示した。1視野につき、3本の繊維状組織の角度を測定し、その平均を結晶の長径とX濃度最高層とのなす

角度とした。これらの結果を表3に示す。

[0075] 次に、上記切削試験用サンプルを用いて、下記の通り切削試験を行った。

[0076] 切削試験

本実施例では、耐摩耗性を下記逃げ面摩耗幅で評価した。即ち、上記切削試験用サンプルを用いて、下記条件で切削試験を行い、500穴切削時点での逃げ面の最大摩耗幅の平均摩耗幅で耐摩耗性を評価した。

[0077] 切削試験条件

被削材：SCM440（硬度：30HRC）

被削材の厚さ：60mm

切削速度：75m/min

刃送り：0.24mm/REV

穴深さ：ドリル先端から23mm

切削油：ユシローケン FGE180（原液1に対して15倍希釈）

給油方法：外部給油

[0078] 摩耗幅測定

刃先に近い逃げ面と対物レンズが平行になるように設置し、光学顕微鏡200倍で両刃撮影し、両刃の最大摩耗幅の平均を摩耗幅とした。この摩耗幅が小さいほど、耐摩耗性に優れると評価した。これらの結果を表3に示す。
なお、500穴に到達せず切削工具が折損した試験No. 21、24は、折損したときの切削穴数を表3に記載した。

[0079]

[表3]

試験 No.	連続的 組成 変化	結晶					X濃度最高層と X濃度最低層の 平均距離 (nm)	X濃度最高層と X濃度最高層の 平均距離 (nm)	切削試験 摩耗幅 (μ m)
		平均 短径 (nm)	平均 長径 (nm)	平均 アスペクト比	形状	長径とX濃度最高 層とのなす角度 (°)			
1	有り	1.0	30.0	30.0	繊維状	88.0	22	45	31
2	有り	0.8	21.0	26.3	繊維状	91.0	25	51	26
3	有り	1.1	15.0	13.6	繊維状	83.0	15	34	24
4	有り	4.0	16.0	4.0	繊維状	92.0	10	21	30
5	有り	1.1	37.0	33.6	繊維状	89.0	30	67	29
6	有り	2.0	10.0	5.0	繊維状	90.0	27	56	30
7	有り	1.6	14.0	8.8	繊維状	82.0	35	71	28
8	有り	0.7	16.0	22.9	繊維状	92.0	46	95	28
9	有り	2.0	17.0	8.5	繊維状	80.0	35	81	32
10	有り	3.2	22.0	6.9	繊維状	81.0	36	77	31
11	有り	2.3	26.0	11.3	繊維状	89.0	32	65	21
12	有り	1.4	18.0	12.9	繊維状	88.0	22	45	23
13	有り	8.0	25.0	3.1	繊維状	94.0	17	34	26
14	有り	1.3	30.0	23.1	繊維状	92.0	38	78	25
15	有り	1.2	12.0	10.0	繊維状	90.0	27	59	29
16	有り	4.0	21.0	5.3	繊維状	105.0	15	32	30
17	有り	6.0	27.0	4.5	繊維状	79.0	22	48	36
18	無し	2.4	2.5	1.0	粒状	—	—	—	130
19	有り	1.0	1.2	1.2	粒状	—	18	45	163
20	無し	2.2	1.9	0.9	粒状	—	—	—	45
21	有り	2.0	7.0	3.5	繊維状	106.0	15	32	*266
22	無し	2.0	2.1	1.1	粒状	—	—	—	116
23	有り	5.0	12.0	2.4	粒状	95.0	32	64	132
24	—	—	—	—	—	—	—	—	※42
25	有り	7	24	3.4	繊維状	109	31	75	54
26	有り	3	8	2.7	繊維状	72	25	51	86

*266穴で折損
※42穴で折損

[0080] 表3に示すように、No. 1～17は、本発明の規定を満たす硬質皮膜が形成されているため、摩耗幅が40 μ m以下であり耐摩耗性に優れる結果となった。一方、表3のNo. 18～26は、本発明の範囲を満足していないため、優れた耐摩耗性が得られなかった。具体的には以下の通りである。

[0081] No. 18は、元素Xを含有せず、また、図4Bに示すとおり、連続的な組成変化も無いため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。

- [0082] N o. 19は、図4Aに示すとおり、連続的な組成変化はあったが、元素Xを含有せず、X濃度最低点でA量が少ない、Cr量が多いため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0083] N o. 20は、元素Xを含有していたが、図3Bに示すとおり、連続的な組成変化がなかったため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0084] N o. 21は、連続的な組成変化はあったが、X濃度最高点でA量が少ない、X濃度最低点でA量が少ないため、ドリルが折損し耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0085] N o. 22は、元素Xを含有せずに、元素X以外のVを含有しており、繊維状組織も形成されていないため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。なお、N o. 22は、ターゲットと基材の距離を周期的に変化させたため連続的な組成変化はあったが、元素Xを含有せずに元素X以外のVを含有していたため、目視では連続的な組成変化を確認できなかった。
- [0086] N o. 23は、炭素量が多く皮膜が脆くなったため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0087] N o. 24は、硬質皮膜を成膜していないため、ドリルが折損し耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0088] N o. 25は、X濃度最高点において上限以上の元素Xを含有し、皮膜が脆くなったため、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0089] N o. 26は、X濃度最低点における元素X量が多いため、皮膜が脆くなり、摩耗幅が大きくなり耐摩耗性に劣る結果となった。
- [0090] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2015年4月13日出願の日本特許出願（特願2015-081410）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の硬質皮膜は耐摩耗性に優れ、切削工具や金型等の治工具、特に穴あけ加工や歯切り加工のような重切削用の工具等に有用である。

符号の説明

[0092] 1 1、1 2 X濃度最高層

2 1、2 2、2 3 X濃度最低層

1 1 A、1 1 B、1 1 C、1 2 A、1 2 B、1 2 C X濃度最高点

2 2 A、2 2 B、2 2 C X濃度最低点

請求の範囲

[請求項1]

基材表面に形成される硬質皮膜であって、

C r よりも原子番号の大きい第4族元素、第5族元素、および第6族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素Xと、AlとC r とを含む窒化物または炭窒化物からなり、

前記元素Xの濃度が最高となる下記組成のX濃度最高点が、前記基材表面に対して垂直方向に繰り返し存在し、且つ、

前記垂直方向に隣り合う前記X濃度最高点の間に、前記元素Xの濃度が最低となる下記組成のX濃度最低点が1つ以上存在し、

組成が前記垂直方向に連続的に変化することを特徴とする硬質皮膜。

[X濃度最高点]

組成式が $\text{Al}_m \text{Cr}_{(1-m-n)} \text{X}_n (\text{N}_\alpha \text{C}_{(1-\alpha)})$ であり、原子比で

、

$0.25 \leq m \leq 0.70$ 、

$0.05 \leq n \leq 0.45$ 、

$1 - m - n > 0$ 、および

$0.50 \leq \alpha \leq 1$ を満たす点。

[X濃度最低点]

組成式が $\text{Al}_x \text{Cr}_{(1-x-y)} \text{X}_y (\text{N}_\beta \text{C}_{(1-\beta)})$ であり、原子比で

、

$0.40 \leq x \leq 0.80$ 、

$0.01 \leq y \leq 0.35$ 、

$0.50 \leq \beta \leq 1$ 、

$1 - x - y > 0$ 、および

$n/y > 1.0$ を満たす点。

[請求項2]

全厚さが $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項1に記載の硬質皮膜。

[請求項3]

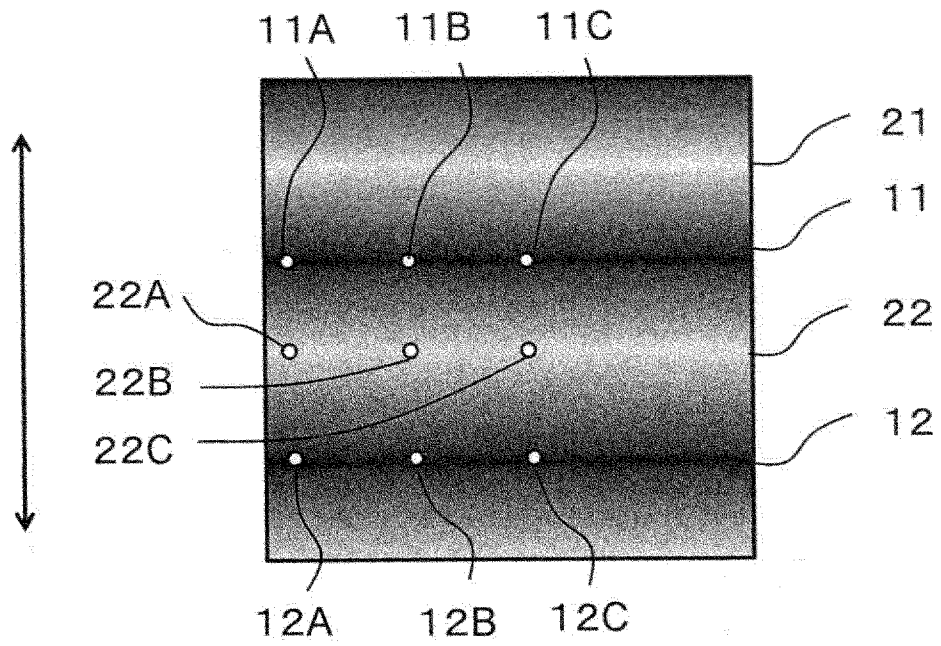
結晶の平均アスペクト比が2.5以上、且つ、該結晶の長径が、X

濃度最高点のつながりがなす層に対して $60 \sim 120^\circ$ の向きを有する繊維状組織を含む請求項 1 または 2 に記載の硬質皮膜。

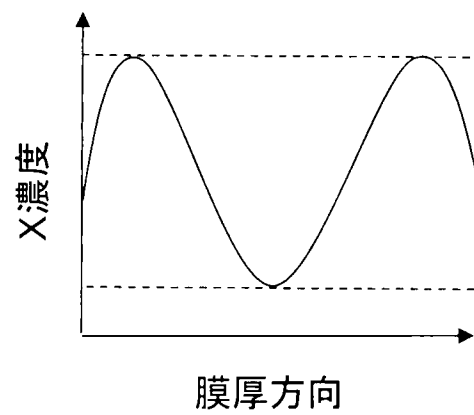
[請求項4] 前記結晶の短径の平均長さが $0.1 \sim 30 \text{ nm}$ である請求項 3 に記載の硬質皮膜。

[請求項5] 請求項 1 に記載の硬質皮膜を基材表面に有する硬質皮膜被覆部材。

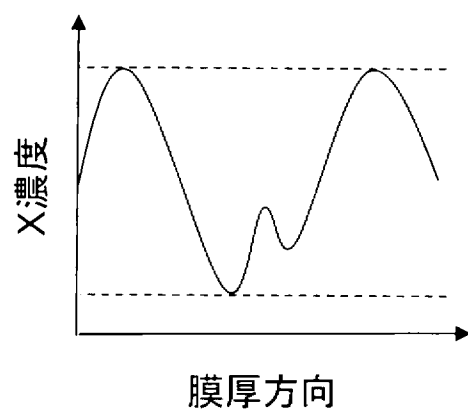
[図1]



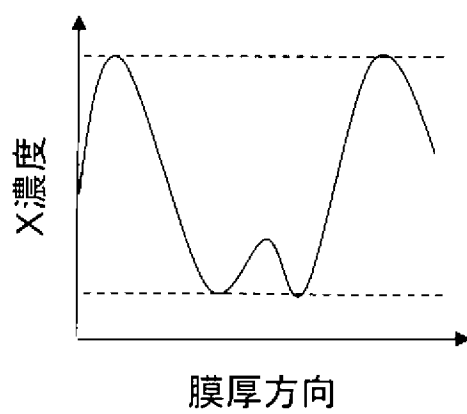
[図2A]



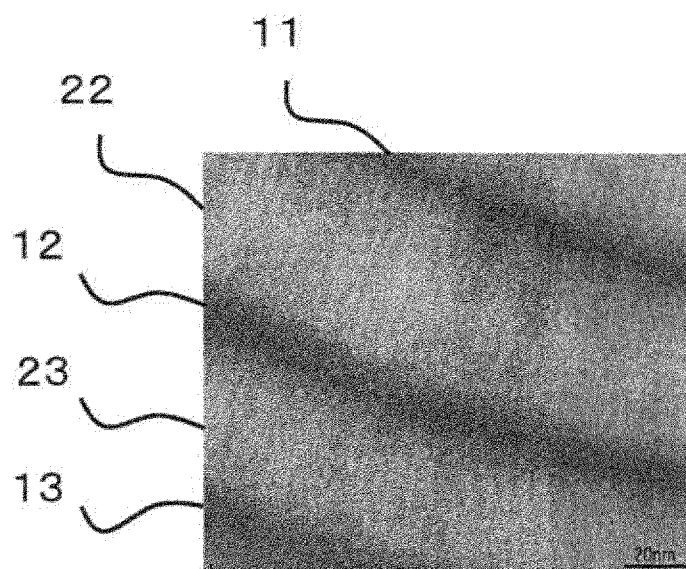
[図2B]



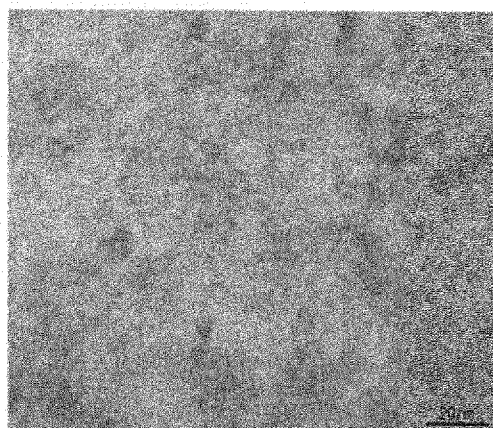
[図2C]



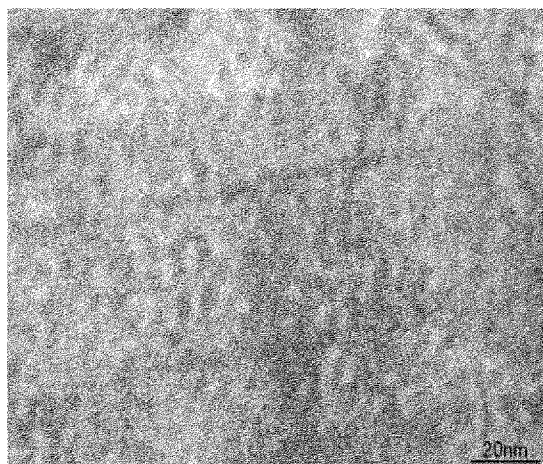
[図3A]



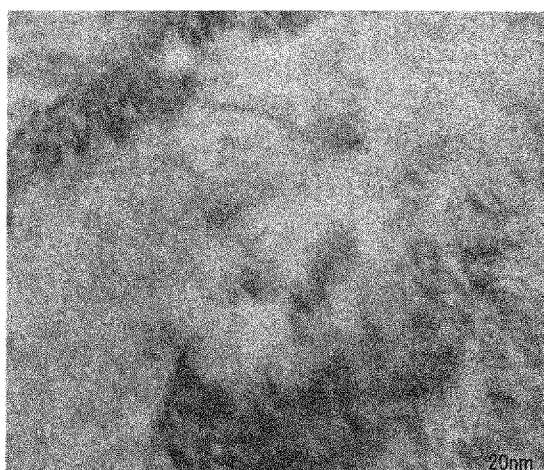
[図3B]



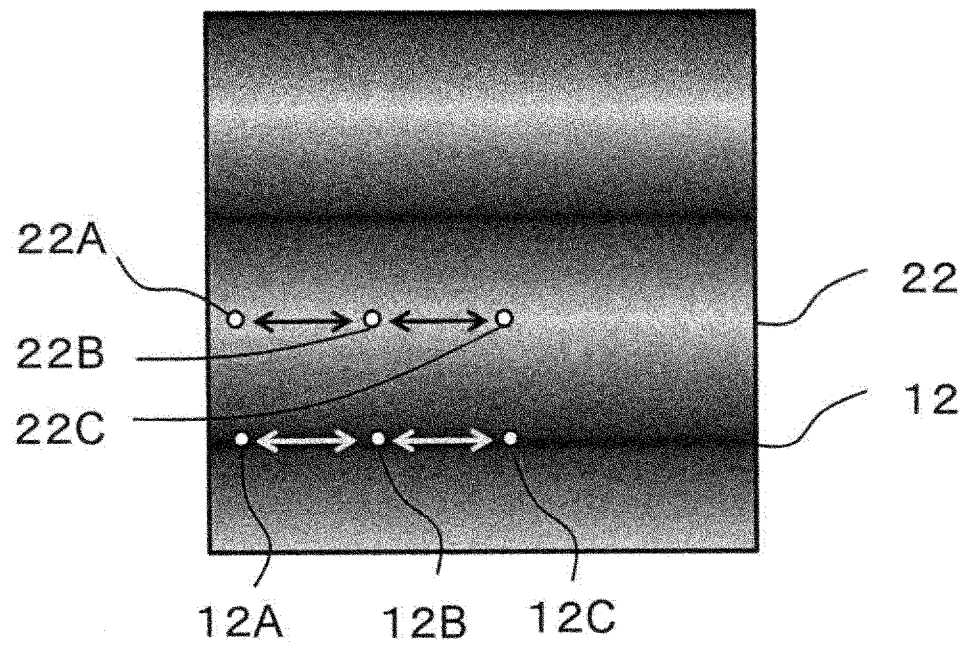
[図4A]



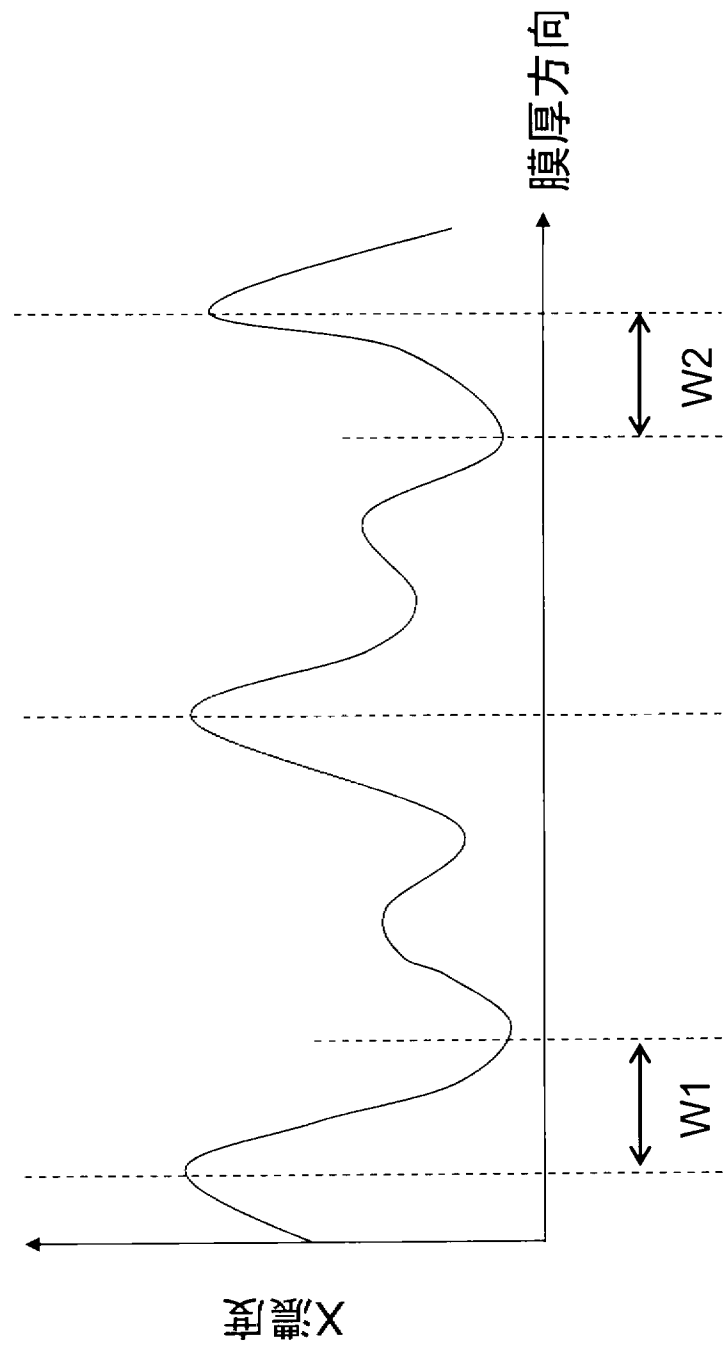
[図4B]



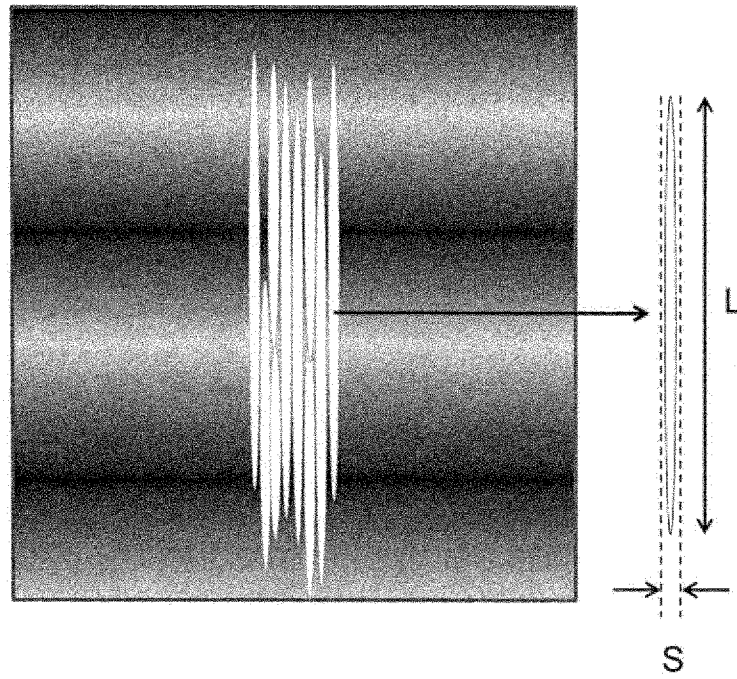
[図5]



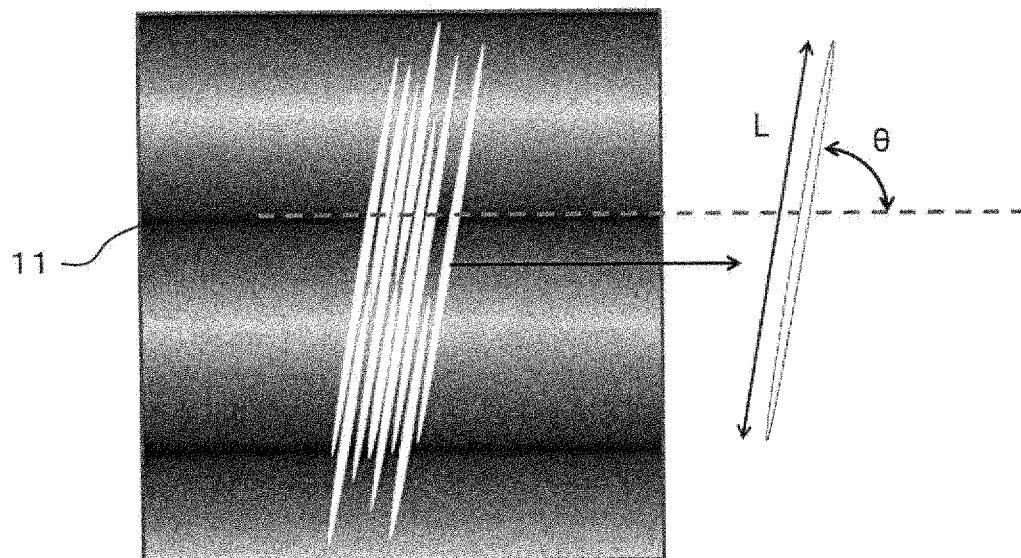
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/06(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)n

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, B23B27/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2007-105843 A (Mitsubishi Materials Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), paragraphs [0011], [0015], [0019]; table 3, type 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 3969230 B2 (Mitsubishi Materials Corp.), 05 September 2007 (05.09.2007), claim 1; paragraph [0039] (Family: none)	1-5
Y	JP 2008-173750 A (Mitsubishi Materials Corp.), 31 July 2008 (31.07.2008), claim 1; paragraph [0012] (Family: none)	1-5

☒ 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
27 April 2016 (27.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/055531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-125914 A (Kyocera Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claim 3; paragraphs [0002], [0013], [0021], [0023]; table 1, sample no.8 (Family: none)	3, 4
Y	JP 2007-7765 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), paragraphs [0008], [0011], [0015], [0019]; table 3, type 3 (Family: none)	1-5
A	WO 2010/150411 A1 (OSG Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraph [0026] (Family: none)	1-5
A	JP 2007-191765 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), paragraph [0015] & US 2007/0172694 A1 paragraph [0022] & DE 102006047414 A & KR 10-2007-0077083 A & CN 101003196 A	1-5
A	JP 2006-55938 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 02 March 2006 (02.03.2006), claim 1 & US 2007/0184272 A1 claim 1 & WO 2006/009121 A1 & EP 1772216 A1 & KR 10-2007-0026386 A & IL 174532 A & KR 10-1035223 B1	1-5

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)n

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. C23C14/06, B23B27/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2007-105843 A（三菱マテリアル株式会社）2007.04.26, 段落0011, 0015, 0019, 表3の種別1（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 3969230 B2（三菱マテリアル株式会社）2007.09.05, 請求項1, 段落0039（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2008-173750 A（三菱マテリアル株式会社）2008.07.31, 請求項1, 段落0012（ファミリーなし）	1-5

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

27.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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

4G

5795

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
Y	JP 2009-125914 A (京セラ株式会社) 2009.06.11, 請求項 3, 段落 0002, 0013, 0021, 0023, 表 1 の試料 No. 8 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2007-7765 A (三菱マテリアル株式会社) 2007.01.18, 段落 0008, 0011, 0015, 0019, 表 3 の種別 3 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2010/150411 A1 (オーエスジー株式会社) 2010.12.29, 段落 0026 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-191765 A (株式会社神戸製鋼所) 2007.08.02, 段落 0015 & US 2007/0172694 A1 (par. 0022) & DE 102006047414 A & KR 10-2007-0077083 A & CN 101003196 A	1-5
A	JP 2006-55938 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2006.03.02, 請求項 1 & US 2007/0184272 A1 (cl. 1) & WO 2006/009121 A1 & EP 1772216 A1 & KR 10-2007-0026386 A & IL 174532 A & KR 10-1035223 B1	1-5