

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

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



(10) 国際公開番号
WO 2013/140988 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) *A44C 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055486
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-062218 2012 年 3 月 19 日(19.03.2012) JP
- (71) 出願人: シチズンホールディングス株式会社
(CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511
東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo
(JP). シチズン時計株式会社(CITIZEN WATCH
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無
町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高崎 康太郎(TAKAZAKI, Koutarou); 〒
1888511 東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2
号 シチズン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒
1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎
ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

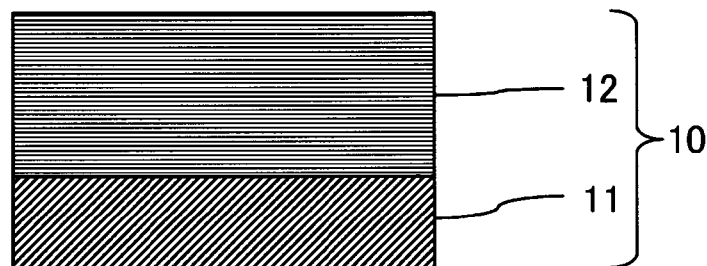
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GOLDEN RIGID DECORATIVE MEMBER

(54) 発明の名称: 金色硬質装飾部材

図1



(57) Abstract: A golden rigid decorative member that dramatically improves scratch resistance and abrasion resistance, suppresses deterioration in quality of appearance caused by scratches or wear, etc., and has a high-grade pale hue is stably provided. A single layer or multiple layers of a film, comprising a reaction compound of an alloy of Ti and at least one type of metal selected from Nb, Ta, and V, and one or two types of non-metal elements selected from carbon and oxygen and having nitrogen as the main component thereof, are laminated upon a base material.

(57) 要約: 耐傷性、耐摩耗性を著しく向上させ、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、かつ高級感のある淡い色彩の金色硬質装飾部材を安定して提供する。基材上に、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金と、窒素を主体とした炭素及び酸素から選ばれる1種又は2種の非金属元素との反応化合物からなる被膜を単層又は複層で積層する。

WO 2013/140988 A1

明 細 書

発明の名称： 金色硬質装飾部材

技術分野

[0001] 本発明は、時計の外装部品、眼鏡やアクセサリーなどの装身具、装飾品などの金属色を有する装飾部材及びスポーツ用品に関するものであり、特に、明度が高く、高級感のある色感と、長期間にわたり耐傷性、耐摩耗性、耐腐蝕性に優れる淡い色彩の金色硬質装飾部材に関するものである。

背景技術

[0002] 従来において、外装部品、眼鏡、アクセサリー、時計などの装身具、装飾品、スポーツ用品などの耐傷性を向上させるための耐摩耗層上には、高級感のある外観とするために最外層に淡い金色調のめっき被膜を形成していた。淡い金色調のめっき被膜は、被膜組成として、金とニッケル、銅、銀、コバルト、カドミウム、すずなどとの金合金を用いて、湿式めっき法により形成することが多かった。

[0003] しかしながら、湿式めっき法による合金めっき被膜は、被膜の厚さ、電流値、めっき対象基材の形状などによって色調が変化し、色調の制御が容易ではないため、生産時には色調のばらつきが起こりやすかった。

[0004] また、湿式めっき法による金合金めっき被膜は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 形成時のビッカース硬度で 250 Hv 以下と硬度が低く、耐摩耗性に欠けるため、 $30\ \mu\text{m}$ 以上の厚さで形成することが一般的であり、貴金属である金は高価であるため、経済的に不利であった。

[0005] そこで、特許文献 1 では、金を $80\sim 95$ 重量%、ニッケルを $5\sim 20$ 重量%、その他不可避成分からなる組成を有する金色被膜を乾式めっき法により窒化チタン (TiN) 膜上に形成することにより、耐摩耗性に優れた高級感のある淡い金色調の装飾被膜を得ることを提案している。

[0006] 特許文献 1 の金色調被膜は、従来の湿式めっきに比べ、色調制御が容易であり、耐摩耗性も改善されるという利点を有するが、金合金を使用するため

、依然としてコスト高であり、耐摩耗性についても十分とはいえなかった。

[0007] また、金以外の金属を使用して、金色を呈する被膜を形成する方法としては、従来より窒化チタン（TiN）や窒化タンタル（Ta₂N）などの窒化物をコーティングする方法が利用されている。この方法では、窒化物を構成する窒素の割合が色調に大きく影響するために、窒素ガスの分圧の制御を精密に行なわなければならないという生産工程上の障害があった。

[0008] そこで、特許文献2では、周期率表のⅠⅤa族元素の中の少なくとも一つの元素からなる第1の金属とⅤa族元素またはⅤⅠa族元素の中の少なくとも一つの元素からなる第2の金属をターゲットとし、窒素雰囲気中において2つの金属を同時にターゲットとし、窒素雰囲気中において2つの金属を同時に対象物に対し反応性スパッタリングを行い、ⅠⅤa族元素が窒素と反応する反応系に対して緩衝剤として作用させることにより、窒素分圧の制御条件を緩和させて被膜形成を行なうことが提案されている。

[0009] しかしながら、特許文献2の方法では、周期率表のⅠⅤa族元素の元素からなるターゲットとⅤa族元素またはⅤⅠa族元素の中からなる金属のターゲットを使用して被膜形成するため、得られる被膜中の2種の金属により均一な合金窒化物が形成されず、色調制御が困難であり、生産性に劣り、高級感のある淡い金色被膜を安定して形成することができないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-82452号公報

特許文献2：特開平2-138460号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記のような従来の金色調被膜の問題を解決し、耐傷性、耐摩耗性を著しく向上させ、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、明度

が高くかつ高級感のある淡い色彩の金色硬質装飾部材を安定して提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の装飾部材では、Tiと硬度の高いV系金属元素（Nb、Ta、V）の1種以上から選ばれる金属の合金と窒素を主体とした非金属元素との反応化合物からなる淡い色彩の金色被膜から構成される。このような合金と非金属元素の化合物被膜を生成するための製造方法として、反応性スパッタリング法により、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金ターゲットを使用して、前記被膜を形成する方法を提供する。

また、前記被膜を基板上に、密着層、傾斜密着層、耐磨耗層、金色調整傾斜層の順で複層として形成することにより、傷や磨耗などに対する耐傷性及び耐磨耗性が著しく向上した高級感のある淡い色彩の金色硬質装飾部材を安定して提供することができる。

[0013] 上記目的を達成するために、本発明の金色硬質装飾部材は下記に記載の構成を採用する。

[0014] 本発明の要旨は次のとおりである。

（1）基材、及び基材上に、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる1種又は2種以上の非金属元素との反応化合物からなる単層又は複層の硬質装飾被膜を含む硬質装飾部材。

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

（3）複層の硬質装飾被膜を含み、複数の硬質装飾被膜は、基板上に積層された密着層、密着層上に積層された傾斜密着層、傾斜密着層上に積層された耐磨耗層、耐磨耗層上に積層された金色調整傾斜層を含み、密着層の非金属元素は低濃度の酸素であり、傾斜密着層、耐磨耗層及び金色調整傾斜層の非金属元素は窒素を主体として、炭素、酸素から選択的に選ばれ、傾斜密着層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が基板から離れるにつれ

て厚さ方向に傾斜的に増加し、金色調整傾斜層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が基板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減する上記（１）に記載の硬質装飾部材。

（４）Ｔｉの合金比率が２５Ｗｔ％以上である上記（１）～（３）のいずれかに記載の硬質装飾部材。

（５）金色調整傾斜層の外観色が淡い金色である上記（１）～（４）のいずれかに記載の硬質装飾部材。

（６）耐磨耗層の厚さは０．５～４μｍである上記（１）～（５）のいずれかに記載の硬質装飾部材。

（７）硬質装飾被膜のＬａｂ色空間表示による明度を示すＬ＊の値が７８以上である上記（１）～（６）のいずれかに記載の硬質装飾部材。

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

（９）Ｔｉと、Ｎｂ、Ｔａ及びＶから選ばれる１種又は２種以上の金属との合金ターゲットを使用して、反応性スパッタリング法により硬質装飾被膜層を形成する上記（１）～（８）のいずれかに記載の硬質装飾部材の製造方法。

（１０）反応性スパッタリング法において、非金属元素を含む反応ガスが使用され、非金属元素を含む反応ガス量を時系列的に増加又は減少させることにより傾斜密着層及び金色調整傾斜層を形成する上記（９）に記載の硬質装飾部材の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、明度が高くかつ高級感のある色調を有した淡い色彩の金色硬質装飾部材を提供でき、かつ、同金色硬質装飾部材を安定して製造できる方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第一の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図の一例を示す。

[図2]本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図の一例を示す。

[図3]実施例1の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図4]金色硬質装飾部材とTiN膜との反射率の測定結果を示す。

[図5]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との明度の比較を示す。

[図6]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との彩度の比較を示す。

[図7]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との硬度の比較を示す。

[図8]組成の異なるNbTi合金窒化物膜の彩度変化を示す。

[図9]本発明の金色硬質装飾部材とTiN膜、NbN膜との結晶性を示す。

[図10]実施例2の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図11]従来例の装飾部材の断面模式図を示す。

[図12]実施例2の金色硬質装飾部材における耐傷性能の測定結果を示す。

[図13]実施例3の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図14]窒素ガス量を変化させて作製したTiTa合金窒化物膜とTiN膜との明度の比較を示す。

[図15]窒素ガス量を変化させて作製したTiTa合金窒化物膜とTiN膜との彩度の比較を示す。

[図16]窒素ガス量を変化させて作製したTiTa合金窒化物膜とTiN膜との硬度の比較を示す。

[図17]実施例4の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図18]実施例4の金色硬質装飾部材における耐傷性能の測定結果を示す。

[図19]実施例5の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図20]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との明度の比較を示す。

[図21]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との彩

度の比較を示す。

[図22]窒素ガス量を変化させて作製した金色硬質装飾部材とTiN膜との硬度の比較を示す。

[図23]実施例6の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

[図24]実施例6の金色硬質装飾部材の耐傷性能の測定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[0018] 本発明の第一の実施態様は、硬質装飾被膜を単層で形成した金色硬質装飾部材である。図1に本発明の第一の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。基材としてSUS316L基材11の表面に、淡い金色を呈するTiNb合金窒化膜からなる硬質装飾膜12が形成されている。このTiNb合金窒化膜は、従来から金色膜として使用されてきたTiNに比較して、淡い金色を呈し、明度が高く、かつ耐摩耗性が高いという特徴を有する。

[0019] 硬質装飾被膜の合金の組成及び非金属元素の組成は、求められる特性、特に色彩によって決めることができる。一般に、高級感のある淡い色彩の金色を得るには、非金属元素中の窒素の割合を高くすることが好ましいが、窒素に加え、炭素及び酸素を加えることにより、硬度を向上させることができる。また、窒素、炭素、及び酸素量の調整によって、同じ金色系においても、ピンク色系から茶色系に色合いを変えることができる。

[0020] 上記基材11は、好ましくは金属またはセラミックスから形成される基材である。金属(合金を含む)として、具体的には、ステンレス鋼、チタン、チタン合金、銅、銅合金、タングステンまたは硬質化処理したステンレス鋼、チタン、チタン合金などが挙げられる。これらの金属は、一種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また上記基材11の形状については限定されない。

[0021] 硬質装飾被膜は、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる1種又は2種以上の非金属元素との反応化合物からなる。非金属元素は、主として窒素から構成

される。合金には、例えば、TiNb、TiTa、TiV、TiNbVなどの、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属を種々組合せたものを採用することができる。合金を構成するそれぞれの金属の比率により密着性能、膜硬度、耐傷性能、耐磨耗性能、色調、耐腐食性能、エッチング性能、アレルギー性能を自由に制御できる。

[0022] また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属が合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで硬質装飾被膜の耐食性をさらに向上させることができる。

[0023] 本発明の第二の実施態様は、密着層、傾斜密着層、耐磨耗層及び金色調整傾斜層の4層で形成した硬質装飾被膜を含む金色硬質装飾部材である。図2に、本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。本実施態様の金色硬質装飾部材では、密着層22と傾斜密着層23との間で明確な界面がなくなり、基材との高い密着性が確保される。また硬質装飾被膜の構造が膜応力が傾斜的に上昇する構造となり、応力歪みによるクラックの発生、剥離の抑制効果が得られることから、耐傷性、耐磨耗性が向上する。また、膜硬度の高い耐磨耗層24を厚く形成できることからさらに高い耐傷性能が得られる。

[0024] 金色硬質装飾部材20の耐磨耗層24は、最大硬度を示す窒素含有量で成膜されたTiNb合金窒化物層で構成されていることから、硬質装飾部材全体の複合硬度を増大させ、高い耐傷性能が得られる。

[0025] 金色硬質装飾部材20の外観色は金色調整傾斜層25によって制御される。金色調整傾斜層25は、耐磨耗層24から離れるに従って非金属元素含有量が傾斜的に増減する構造であるため、色調が耐磨耗層から傾斜的に増減し、傷が入っても分かりにくく、金属光沢があり高級感のある色感が得られる。

[0026] (密着層)

上記密着層22は、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金

属との合金の低級酸化物膜であり、基材材質との相性及び被膜の使用環境によって選択される。密着層 12 は、微量の窒素、炭素を含んでいても構わない。

[0027] また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属が、合金中の割合で合計5wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで金色硬質装飾部材20の耐食性をさらに向上させることができる。

[0028] 密着層の合金金属低級酸化物膜中の酸素含有量は、金属に対して5～60atm%が望ましく、特に5～45atm%が好ましい。酸素含有量が5atm%よりも小さい場合、密着性において合金金属膜との差異がなく、また60atm%になると密着性が低下し、耐傷性も低下してしまう。

[0029] 合金低級酸化物膜の密着層の厚みは0.03～0.3μmであることが望ましい。密着層による密着性向上の効果を得るには0.03μm以上必要であり、また0.3μmより厚くしても密着効果はあまり大きくならない。

[0030] (傾斜密着層)

上記傾斜密着層23は、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金属との合金と窒素を主体として炭素、酸素から選択される非金属元素との反応化合物において、非金属元素の含有量を傾斜的に増加させた膜から構成される。好ましくは、窒素を主体とし、炭素及び酸素から選択される非金属元素を含む混合元素の含有量を傾斜的に増加させた膜、例えば、窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒化酸炭化物膜等からなる。どのような材料を選択するかは、密着層22及び耐磨耗層24との相性及び被膜の使用環境によって決定される。

[0031] また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属が、合金中の割合で合計5wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで傾斜密着層23の耐食性をさらに向上させることができる。

[0032] 傾斜密着層の窒素を主体とし、炭素、酸素から選択される1種又は2種類

以上の非金属元素をさらに含む非金属元素全体の含有量は、合金金属元素に対して0～50atm%まで傾斜的に増加する傾斜膜になっている。傾斜密着層は酸素を5～25atm%含有することが好ましい。さらに、傾斜密着層における窒素、炭素、酸素またはそれら混合元素の含有量が0～50atm%で傾斜的に増加する構造となっていることが望ましい。

[0033] 傾斜密着層の厚みは0.05～0.3 μ mであることが望ましい。傾斜密着層の効果を得るには0.05 μ m以上必要であり、また0.3 μ mより厚くしても密着効果にあまり大きくならない。

[0034] (耐磨耗層)

上記耐磨耗層24としては、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金属との合金と、窒素を主体として炭素又は酸素を含む非金属元素との反応化合物から形成される。どのような材料を選択するかは求める外観色及び被膜の使用環境によって決定される。

[0035] また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属が合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで耐磨耗層の耐食性をさらに向上させることができる。

[0036] 耐磨耗層は、窒素を主体とし、炭素及び／又は酸素を含む混合元素の含有量が5～70atm%になっていることが望ましい。

[0037] 耐磨耗層の厚みは、0.3～4 μ mが望ましく、また、膜硬度はHV2000以上が望ましい。耐傷性能が耐磨耗層の膜厚及び膜硬度におおよそ依存することから、膜厚及び膜硬度はできるだけ高いことが望ましい。耐磨耗層の厚みが0.3 μ m以下であると、硬度が十分でなく、また厚みが4 μ mを超えると、膜応力の上昇によるクラック発生や剥離の危険性が高くなり、またコストの面からも不利となることから、膜厚は4 μ m以下とすることが望ましい。

[0038] (金色調整傾斜層)

上記金色調整傾斜層25は、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選

ばれる金属との合金と窒素を主体として炭素又は酸素含む非金属元素との反応化合物において、非金属元素を傾斜的に増減させて形成する。例えば、金色調整傾斜層 25 は、窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等からなる。どのような材料を選択するかは耐磨耗層 24 との相性や求める外観色及び被膜の使用環境によって決定される。

[0039] また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属が合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

[0040] 金色調整傾斜層の非金属元素、好ましくは窒素を主体とし、炭素及び／又は酸素を含む混合元素の含有量は、合金金属元素に対して70～15atm%の範囲で傾斜的に含有量が増減する傾斜膜になっている。一般に、高級感のある淡い色彩の金色を得るには、非金属元素中の窒素の割合を高くすることが好ましいが、窒素に加え、炭素及び酸素を加えることにより、硬度を向上させることができる。また、窒素、炭素、及び酸素量の調整によって、同じ金色系においても、ピンク色系から茶色系に色合いを変えることができる。

[0041] 金色調整傾斜層の厚みは0.05～0.3 μ mであることが望ましい。金色調整傾斜層の厚みが0.05 μ m以下であると、耐磨耗層の色を十分に色上げすることができない。また、0.3 μ m以上の厚さの金色調整傾斜層でも耐磨耗層の色を十分に色上げすることができるが、硬度の低い金色調整傾斜層の厚みが増すため耐傷性が低下してしまう。

[0042] 金色調整傾斜層の明度は、硬質装飾被膜の色合いを決めるため、金色調整傾斜層の明度を十分に高くする必要がある。高級感のある色合いとするためには、金色調整傾斜層のLab色空間表示により明度を示す値であるL*が78以上であることが望ましい。

[0043] 本発明の第三の実施態様は、硬質装飾被膜を、上記密着層、上記傾斜密着層、上記耐磨耗層及び上記金色調整傾斜層のうちのいずれか2層又は3層で

形成した金色硬質装飾部材である。例えば、基板上に、密着層を形成し、密着層上に直接金色調整傾斜層を形成するなど、各種の組合せが可能である。

[0044] (製造方法)

次に、本発明の金色硬質装飾部材の製造方法について説明する。

本発明の硬質装飾部材を構成する各積層膜を、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などによって形成することができるが、好ましくは、反応性スパッタリング法により形成する。本発明においては、ターゲット構成原子を合金化することにより、合金の窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等の合金化合物被膜を形成することが好ましい。合金のターゲットを使用することで、形成される硬質装飾膜中の金属を均一な合金構造とすることができる。

[0045] 反応性スパッタリング法は、真空中に排気されたチャンバー内に不活性ガス（主にArガス）を導入しながら、基材と被膜の構成原子からなるターゲット間に直流または交流の高電圧を印加し、イオン化したArをターゲットに衝突させて、はじき飛ばされたターゲット物質を基材に形成させる方法である。不活性ガスとともに微量の反応性ガスを導入することで、ターゲット構成原子と反応性ガスとの化合物被膜を基材上に形成させることができる。ターゲット構成原子と反応性ガスの選択及び量を調整することで、実施形態の装飾部材10の密着性、膜硬度、色調を制御することができる。

[0046] 反応性スパッタリング法は膜質や膜厚の制御性が高く自動化も容易である。またスパッタリングされた原子のエネルギーが高いことから、密着性を向上させるための基材加熱が必要なく、融点の低いプラスチックのような基材でも被膜形成が可能となる。また、はじき飛ばされたターゲット物質を基材に形成させる方法であることから高融点材料でも成膜が可能であり、材料の選択が自由である。さらに反応性ガスの選択や混合により窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等の形成が容易に行える。

[0047] 図2に示される本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材20の製造方法においては、傾斜密着層23及び金色調整傾斜層25を、選択される反応

性ガスの量を時系列的に増加あるいは減少させて形成することができる。反応性ガス量は自動制御されたマスフローコントローラーによって制御され、反応性ガスの量により層の色調及び硬度を制御できる。

[0048] 以上の製造方法によれば、上述したような特性を有する金色硬質装飾部材を得ることができる。

[0049] <時計>

本発明により提供される時計は、その構成部品の一部、例えば、外装部品に上述した金色硬質装飾部材を有することを特徴とする。時計は、光発電時計、熱発電時計、標準時電波受信型自己修正時計、機械式時計、一般の電子式時計のいずれであってもよい。このような時計は、上記金色硬質装飾部材を用いて公知の方法により製造される。時計はシャツとの擦れや、机、壁などに衝突することにより傷が入りやすい装飾部材の一例である。本発明の金色硬質装飾部材を時計に形成することにより、長年にわたり傷が入りにくく、外観が非常にきれいな状態を維持することが可能となる。例えば、時計のベゼル、ラグ、ケース、リューズ、プッシュボタン及びバンドなどに上述した硬質装飾部材を用いることができる。

実施例

[0050] (実施例1)

スパッタリングターゲットとして、 $Ti\ 45\ Wt\ \%Nb\ 55\ Wt\ \%$ の合金組成の焼結体を使用した。図3に示すように、基材31としてJISに規定されるSUS316L材を用い、スパッタリング法でアルゴンガス105 sccmに窒素ガスを30 sccm導入してTiNb合金窒化物膜32を基材31上に1.0 μm 形成し、金色硬質装飾部材30を作製した。これにより得られた金色硬質装飾部材30のLab色空間表示による外観色は、 L^* : 83.15、 a^* : 1.07、 b^* : 20.0であり、金色硬質装飾部材30は淡い金色を呈した。

[0051] 図4には、実施例1で作製したTiNb合金窒化物膜と、一般的な金色を呈する窒化物であるTiN膜との反射特性の比較を示した。図4より、実施

例１で作製したＴｉＮｂ合金窒化物膜は明らかに反射率が高く、その結果明度が高くなることが分かる。

[0052] 図５には、ＴｉＮｂ合金窒化物膜とＴｉＮ膜とにおいて、窒素ガス量を変化させて作製した膜の明度の比較を示した。ＴｉＮｂ合金窒化物膜の明度は、窒素を導入して窒化させた場合にＴｉＮ膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

[0053] 図６には、ＴｉＮｂ合金窒化物膜とＴｉＮ膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の彩度の比較を示した。ＴｉＮｂ合金窒化物膜は２０～３５程度の彩度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色の彩度であり、３０ｓｃｃｍ以上の窒素ガス量の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的なＴｉＮ膜の場合は、この淡い金色を呈する窒素ガス量の領域が狭く、安定した淡い金色を得ることが難しいことから、ＴｉＮｂ合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

[0054] 図７には、ＴｉＮｂ合金窒化物膜とＴｉＮ膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の膜硬度の比較を示した。ＴｉＮｂ合金窒化物膜の硬度は、ＴｉＮ膜よりも金色を呈する領域でおよそHV５００以上高いことが分かる。耐傷性能は耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度及び基材の硬度の積によっておおよそ決定されることから、ＴｉＮｂ合金窒化物膜はＴｉＮ膜と比較し高い耐傷性能が得られる。

[0055] 図８には、異なる組成で作製したＴｉＮｂ合金窒化物膜の彩度の比較を示した。図８よりＴｉとＮｂの合金比率で様々な彩度を示す金色膜を自由に作製できることが分かり、どの組成においても生産上非常に安定性良く作製できることが分かる。

[0056] 図９には、実施例１で作製したＴｉＮｂ合金窒化物膜とＴｉＮ膜及びＮｂＮ膜との結晶性の比較を示した。図９からＴｉＮｂ合金窒化物膜は、ＴｉＮ膜及びＮｂＮ膜とは異なる回折ピークを示しており、ＴｉＮｂ合金窒化物膜とＴｉＮ膜及びＮｂＮ膜との結晶性の違いは、ＴｉとＮｂが固溶した合金結

晶を形成したためであり、TiとNbが固溶した合金結晶の形成が、それぞれの単独膜よりも高い明度を示す理由の一つであると考えられる。

[0057] (実施例2)

スパッタリングターゲットとして、Ti45Wt%Nb55Wt%合金組成の焼結体を使用した。図10に示すように、基材41としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材41上にスパッタリング法でTiNb合金の低級酸化物からなる密着層42を0.1 μ m形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させることによって、TiNb合金酸窒化物膜の傾斜密着層43を0.2 μ m形成した。その後、TiNb合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層44を1.5 μ m形成した。その後、窒素ガスを傾斜的に増減させることによって、TiNb合金窒化物膜の金色調整傾斜層45を0.1 μ m形成した。この実施例2で得られる金色硬質装飾部材40のLab色空間表示による外観色は、L*:83.15、a*:1.07、b*:20.0であり、TiNb合金酸窒化物膜は淡い金色を呈した。

[0058] 実施例2の金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層からなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成することができる。酸素を密着層及び合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加することによって形成される構造を用いていることにより、膜応力が基板から緩やかに上昇する構造になっていることから、剥離をさらに抑制することができ、全体的に膜厚を厚く形成できることから耐傷性を著しく向上させることが可能となる。

[0059] 金色硬質装飾部材40の密着層42として、窒素ガス導入量0sccmの条件で、酸素ガスを5sccm導入することによって、TiNb低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層42としてTiNb低級酸化物を用いるこ

とによって、TiNb合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層43として、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、窒素ガス導入量を0 s c c mから25 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、TiNb合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層44として、最大硬度を示す窒素ガス導入量25 s c c mの条件でTiNb合金窒化物膜を1.5 μ m形成した。金色調整傾斜層45として、図4において最大明度を示す窒素ガス導入量30 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、TiNb合金窒化物膜を0.1 μ m形成した。

[0060] 実施例2の金色硬質装飾部材40における傾斜密着層43によって、密着層と耐磨耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層により密着層と耐磨耗層との密着性が十分に確保され、また傾斜密着層43は、膜応力が傾斜的に上昇する構造を有することから、応力歪みによるクラックの発生及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性及び耐摩耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性は耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚及び基材との密着度の積によっておおよそ決定されることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

[0061] 実施例2の金色硬質装飾部材40における金色調整傾斜層45は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、L*を傾斜的に上昇させ、また耐磨耗層44との密着性を高くし、傷が入っても剥離しにくくし、また傷を目立ちにくくするという効果にも寄与している。

[0062] 図12には、実施例2の金色硬質装飾部材40における耐傷性能を測定した結果を示した。同図において、比較として、図11に示される特許文献1に基づいて作製した装飾部材110、本発明に係わる実施例2の金色硬質装飾部材40、硬質膜を形成していないSUS316L基材、及びSUS316L上にTiN膜を1.0 μ m形成した部材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果を示した。図12から、本発明の実施例2の金色硬質装飾部材40は、硬質膜を形成していないSUS316L基材及び特許文献1に基づいて作

製した装飾部材 110 と比較しても、はるかに良い耐傷性能を有することが確認された。

[0063] なお、耐傷性能は、耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、及び基材の硬度の積によっておおよそ決定されることから、比較で作製した TiN 膜の膜厚も 1.8 μm 以上になるよう形成したかったが、TiN 膜をそのまま基板に形成した場合、1.1 μm 以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を 1.0 μm とした。

[0064] (実施例 3)

スパッタリングターゲットとして、Ti50Wt%Ta50Wt%合金組成の焼結体を使用した。図 13 に示すように、基材 51 として JIS に規定される SUS316L 材を用い、基材 51 上にスパッタリング法でアルゴンガス 105 sccm に窒素ガスを 35 sccm 導入して TiTa 合金窒化物膜 52 を 1.0 μm 形成し、金色硬質装飾部材 50 を作製した。この実施例 3 で得られる金色硬質装飾部材 50 の Lab 色空間表示による外観色は、L*: 82.0、a*: 1.82、b*: 22.84 であり、TiTa 合金窒化物膜 52 は淡い金色を呈した。

[0065] 図 14 には、TiTa 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の明度の比較を示した。TiTa 合金窒化物膜の明度は、窒素を導入して窒化させた場合に TiN 膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

[0066] 図 15 には、TiTa 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の彩度の比較を示した。TiTa 合金窒化物膜は 20～35 程度の彩度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色の彩度であり、35 sccm 以上の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的な TiN 膜の場合は、この淡い金色を呈する窒素ガス量の領域が狭く安定した淡い金色を得ることが難しいことから、TiTa 合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

[0067] 図 16 には、TiTa 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変

化させて作製した膜の膜硬度の比較を示した。TiTa合金窒化物膜の硬度は、TiN膜よりも金色を呈する領域でおよそHV500以上高いことが分かる。耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度及び基材の硬度の積によって決定されることから、TiTa合金窒化物膜はTiN膜と比較し高い耐傷性能を有する。

[0068] 表1には、TiTa合金膜に、Arガス105sccm、窒素ガス40sccmを一定条件の下、メタンガスを10、20、30sccm導入して作製したTiTa合金窒炭化膜の明度、彩度、硬度を示した。表1から、メタンガス量を増やすに従い、色調は淡い金色から、ピンク色、ブラウン色に変化し、また導入メタン量のある一定条件のもとで、TiTa合金窒化物膜よりも高い硬度を示すことが分かる。

[0069] [表1]

表1

アルゴン	窒素	メタン	L*	a*	b*	C*	HV
105	40	0	81.23	2.42	26.51	26.6	2620.23
105	40	10	71.82	8.97	23.86	25.5	2959.73
105	40	20	68.22	9.67	18.64	21.0	2754.41
105	40	30	65.79	9.19	14.97	17.6	2378.79

[0070] (実施例4)

スパッタリングターゲットとして、Ti50Wt%Ta50Wt%合金組成の焼結体を使用した。図17に示すように、基材61としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材61上にスパッタリング法でTiTa合金の低級酸化物からなる密着層62を0.1 μ m形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させることによって、TiTa合金酸窒化物膜の傾斜密着層63を0.2 μ m形成した。その後TiTa合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層64を1.5 μ m形成した。その後窒素ガスを傾斜的に増減させることによって、TiTa合金窒化物膜の金色調整傾斜層65を0.1 μ m形成した。この実施例4で得られる金色硬質装飾部材6

0のL a b色空間表示による外観色は、 $L^* : 82.0$ 、 $a^* : 1.82$ 、 $b^* : 22.84$ であり、TiTa合金窒化膜は淡い金色を呈した。

[0071] 実施例4の金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層からなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成することができる。酸素を密着層及び合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加することによって形成される構造を用いていることにより、膜応力が基板から緩やかに上昇する構造になっていることから、剥離をさらに抑制することができ、全体的に膜厚を厚く形成できることから耐傷性を著しく向上させることが可能となる。

[0072] 実施例4の金色硬質装飾部材60の密着層62として、窒素ガス導入量0 s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入し、TiTa低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層62としてTiTa低級酸化物を用いることによって、TiTa合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層63として、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、窒素ガス導入量を0 s c c mから30 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、TiTa合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。耐磨耗層64として、最大硬度を示す窒素ガス導入量30 s c c mの条件でTiTa合金窒化物膜を1.5 μ m形成した。金色調整傾斜層65として、図14において最大明度を示す窒素ガス導入量35 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、TiTa合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。

[0073] 実施例4の金色硬質装飾部材60における傾斜密着層63によって、密着層と耐磨耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層があることで密着層と耐磨耗層との密着が十分に確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となることから、応力歪みによるクラックの発生及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性及び耐摩耗性が向上す

ると共に、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性は、耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚及び基材との密着度の積によって決定おおよそされることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

[0074] 実施例4の金色硬質装飾部材60における金色調整傾斜層65は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、 L^* を傾斜的に上昇させ、また耐磨耗層64との密着性を高くし、傷が入っても剥離しにくくし、また傷を目立ちにくくするという効果にも寄与している。

[0075] 図18には、実施例4の金色硬質装飾部材60における耐傷性能を測定した結果を示した。同図において、比較として、図11に示される従来例（特許文献1に基づいて作製）の装飾部材110、本発明に係わる実施例4の金色硬質装飾部材60、硬質膜を形成していないSUS316L基材、及びSUS316L上にTiN膜を $1.0\mu\text{m}$ 形成した部材の耐傷性（二乗平均粗さ）を測定した結果を示した。図18から、本発明の実施例4の金色硬質装飾部材60は、硬質膜を形成していないSUS316L基材及び特許文献1に基づいて作製した装飾部材110と比較しても、はるかに良い耐傷性能を有することが確認された。

[0076] なお、耐傷性能は、耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度及び基材の硬度の積によっておおよそ決定される。比較で作製したTiN膜の膜厚も $1.8\mu\text{m}$ 以上になるよう形成したかったが、TiN膜をそのまま基板に形成した場合、 $1.1\mu\text{m}$ 以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を $1.0\mu\text{m}$ とした。

[0077]（実施例5）

スパッタリングターゲットとして、 $\text{Ti}50\text{Wt}\%\text{Nb}40\text{Wt}\%\text{V}10\text{Wt}\%$ 合金組成の焼結体を使用した。図19に示すように、基材71としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材71上にスパッタリング法でアルゴンガス 105sccm に窒素ガスを 30sccm 導入してTiNbV合金窒化物膜を $1.0\mu\text{m}$ 形成し、金色硬質装飾部材70を作製した。この

実施例 5 で得られる金色硬質装飾部材 70 の L a b 色空間表示による外観色は、 $L^* : 82.4$ 、 $a^* : 1.62$ 、 $b^* : 21.75$ であり、TiNbV 合金窒化物膜は淡い金色を呈した。

[0078] 図 20 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の明度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜は、窒素を導入して窒化させた場合の TiN 膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

[0079] 図 21 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の彩度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜は、20～35 程度の彩度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色の彩度であり、30 s c c m 以上の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的な TiN 膜の場合は、この淡い金色を呈する窒素ガス量の領域が狭く安定した淡い金色を得ることが難しいことから、TiNbV 合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

[0080] 図 22 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作製した膜の膜硬度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜の硬度は、TiN 膜よりも金色を呈する領域でおよそ HV 600 以上高いことが分かる。耐傷性能は耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度及び基材の硬度の積によっておよそ決定されることから、TiNbV 合金窒化物膜は、TiN 膜と比較し高い耐傷性能を有する。

[0081] 表 2 には、TiNbV 合金膜に Ar ガス 105 s c c m、窒素ガス 40 s c c m を一定条件の下、酸素ガスを 5、10、20 s c c m 導入して作製した TiNbV 合金窒酸化膜の明度、彩度、硬度を示した。表 2 から、色調は淡い金色から、ピンク色、ダークブラウン色に変化し、また、導入酸素量がある一定条件のもとで、TiNbV 合金窒化物膜よりも高い硬度を示すことが分かる。

[0082]

[表2]

表 2

アルゴン	窒素	メタン	L*	a*	b*	C*	HV
105	40	0	82.4	1.62	21.75	21.81	2595
105	40	5	78.22	7.23	20.84	22.06	2659
105	40	10	68.42	5.23	20.11	20.78	2691
105	40	20	55.24	5.65	4.17	7.02	2377

[0083] (実施例6)

スパッタリングターゲットとして、Ti50Wt%Nb40Wt%V10Wt%合金組成の焼結体を使用した。図23に示すように、基材81としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材81上にスパッタリング法でTiNbV合金の低級酸化物からなる密着層82を0.1 μ m形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させることによって、TiNbV合金窒化物膜の傾斜密着層83を0.2 μ m形成した。その後TiNbV合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層84を1.5 μ m形成した。その後窒素ガスを傾斜的に増減させることによって、TiNbV合金窒化物膜の金色調整傾斜層85を0.1 μ m形成した。この実施例6で得られる金色硬質装飾部材80のLab色空間表示による外観色は、L*:82.4、a*:1.62、b*:21.75であり、TiNbV合金窒化物膜は淡い金色を呈した。

[0084] 実施例6の金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層とからなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成することができる。酸素を密着層及び合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加することによって形成される構造を用いていることにより、膜応力が基板から緩やかに上昇する構造になっていること

から、剥離をさらに抑制することができ、全体的に膜厚を厚く形成できることから耐傷性を著しく向上させることが可能となる。

[0085] 実施例6の金色硬質装飾部材80の密着層82として、窒素ガス導入量0 s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入し、T i N b V低級酸化物膜を0.1 μ m形成した。密着層82としてT i N b V低級酸化物を用いることによって、T i N b V合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層83として、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、窒素ガス導入量を0 s c c mから20 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、T i N b V合金窒化物膜を0.2 μ m形成した。耐摩耗層84として、最大硬度を示す窒素ガス導入量20 s c c mの条件でT i N b V合金窒化物膜を1.5 μ m形成した。金色調整傾斜層85として、図20において最大明度を示す窒素ガス導入量30 s c c mまで傾斜的に増加させることによって、T i N b V合金窒化物膜を0.1 μ m形成した。

[0086] 実施例6の金色硬質装飾部材80における傾斜密着層83によって、密着層と耐摩耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層があることで密着層と耐摩耗層との密着が十分に確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となることから、応力歪みによるクラックの発生及び剥離の抑制効果が得られ、耐傷性及び耐摩耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐摩耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性は、耐摩耗層の硬度、耐摩耗層の膜厚及び基材との密着度の積によっておおよそ決定されることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

[0087] 実施例6の金色硬質装飾部材80における金色調整傾斜層85は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、L*を傾斜的に上昇させ、また耐摩耗層84との密着性を高くし、傷が入っても剥離しにくくし、また傷が目立ちにくくするという効果にも寄与している。

[0088] 図24には、実施例6の金色硬質装飾部材80における耐傷性能を測定した結果を示した。比較として、図11に示される特許文献1に基づいて作製

した装飾部材 1 1 0、本発明に係わる実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0、硬質膜を形成していない SUS 3 1 6 L 基材及び SUS 3 1 6 L 上に TiN 膜を 1.0 μ m 形成した部材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果である。図 24 から、本発明の実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 は、硬質膜を形成していない SUS 3 1 6 L 基材及び特許文献 1 に基づいて作製した装飾部材 1 1 0 と比較しても、はるかに良い耐傷性能を有することが確認された。

[0089] なお、耐傷性能は、耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度及び基材の硬度の積によっておおよそ決定される。比較で作製した TiN 膜の膜厚も 1.8 μ m 以上になるよう形成したかったが、TiN 膜をそのまま基板に形成した場合、1.1 μ m 以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を 1.0 μ m とした。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明は、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、かつ高級感のある色調を有した淡い色調の金色硬質装飾部材を提供できるため、時計の外装部品、眼鏡やアクセサリなどの装身具、装飾品、スポーツ用品などの装飾部材に利用できる。また、同金色硬質装飾部材を安定して製造できる方法を提供できるため、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0091] 1 0 金色硬質装飾部材
1 1 基材
1 2 耐磨耗層
1 1 0 金色硬質装飾部材
1 1 1 基材
1 1 2 耐摩耗層
1 1 3 仕上げ層
2 0 金色硬質装飾部材
2 1 基材
2 2 密着層

2 3	傾斜密着層
2 4	耐摩耗層
2 5	金色調整傾斜層
3 0	金色硬質裝飾部材
3 1	基材
3 2	耐磨耗層
4 0	金色硬質裝飾部材
4 1	基材
4 2	密着層
4 3	傾斜密着層
4 4	耐摩耗層
4 5	金色調整傾斜層
5 0	金色硬質裝飾部材
5 1	基材
5 2	耐摩耗層
6 0	金色硬質裝飾部材
6 1	基材
6 2	密着層
6 3	傾斜密着層
6 4	耐摩耗層
6 5	金色調整傾斜層
7 0	金色硬質裝飾部材
7 1	基材
7 2	耐磨耗層
8 0	金色硬質裝飾部材
8 1	基材
8 2	密着層
8 3	傾斜密着層

8 4 耐摩耗層

8 5 金色調整傾斜層

請求の範囲

- [請求項1] 基材、及び
- 前記基材上に、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる1種又は2種以上の非金属元素との反応化合物からなる単層又は複層の硬質装飾被膜を含む硬質装飾部材。
- [請求項2] 前記被膜中の前記非金属元素は、主として窒素からなる請求項1に記載の硬質装飾部材。
- [請求項3] 前記複層の前記硬質装飾被膜を含み、
- 前記複数の硬質装飾被膜が、基板上に積層された密着層、前記密着層上に積層された傾斜密着層、前記傾斜密着層上に積層された耐磨耗層、及び前記耐磨耗層上に積層された金色調整傾斜層を含み、
- 前記密着層の非金属元素は低濃度の酸素であり、
- 前記傾斜密着層、前記耐磨耗層及び前記金色調整傾斜層の非金属元素は窒素を主体として、炭素、酸素から選択的に選ばれ、
- 前記傾斜密着層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が前記基板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増加し、
- 前記金色調整傾斜層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が前記基板から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減する請求項1に記載の硬質装飾部材。
- [請求項4] 前記Tiの合金比率が25Wt%以上である請求項1～3に記載の硬質装飾部材。
- [請求項5] 前記金色調整傾斜層の外観色が淡い金色である請求項1～4のいずれか1項に記載の硬質装飾部材。
- [請求項6] 前記耐磨耗層の厚さは0.5～4μmである請求項1～5のいずれか1項に記載の硬質装飾部材。
- [請求項7] 前記硬質装飾被膜のLab色空間表示による明度を示すL*の値が78以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の硬質装飾部材

。

[請求項8] 少なくとも一部が、請求項1～5のいずれかに記載の硬質装飾部材で構成される外装部品を含む時計。

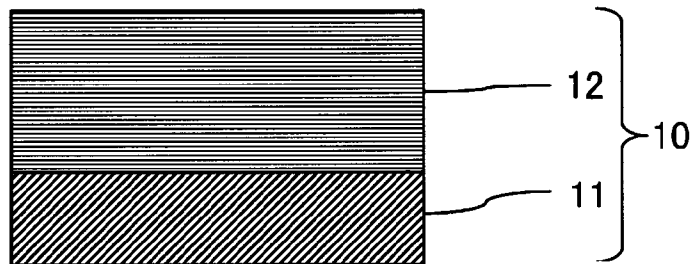
[請求項9] Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金ターゲットを使用して、反応性スパッタリング法により前記硬質装飾被膜層を形成する請求項1～8のいずれかに記載の硬質装飾部材の製造方法。

[請求項10] 反応性スパッタリング法において、前記非金属元素を含む反応ガスが使用され、

 前記非金属元素を含む反応ガス量を時系列的に増加又は減少させることにより前記傾斜密着層及び前記金色調整傾斜層を形成する請求項9に記載の硬質装飾部材の製造方法。

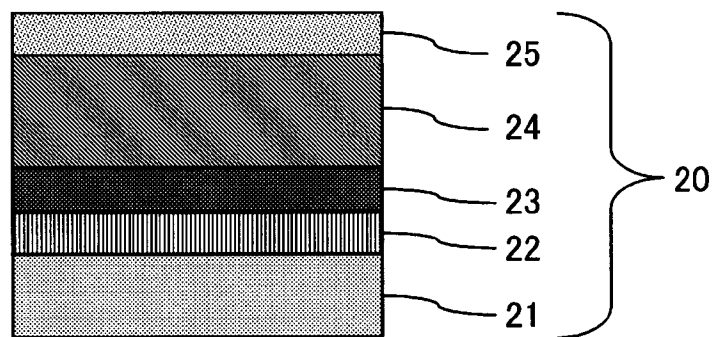
[図1]

図1



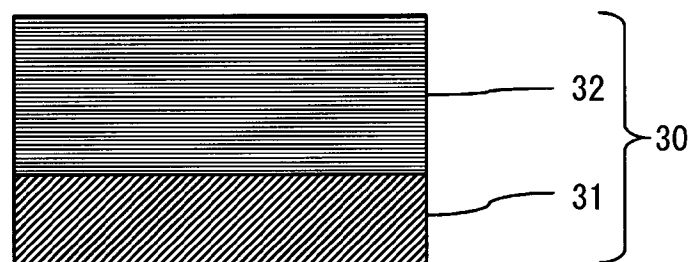
[図2]

図2



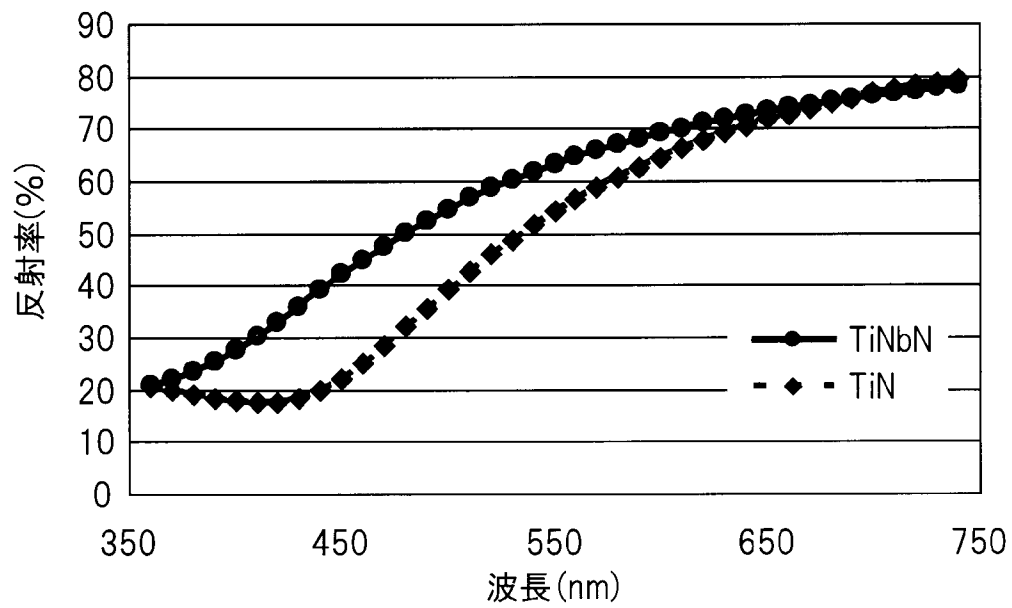
[図3]

図3



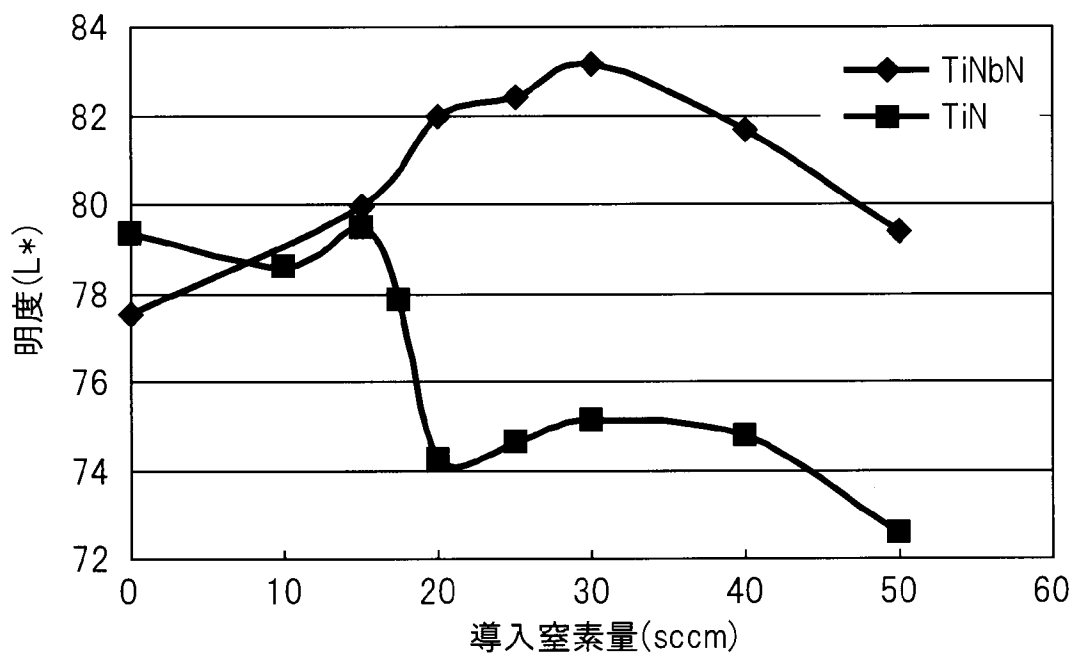
[図4]

図4



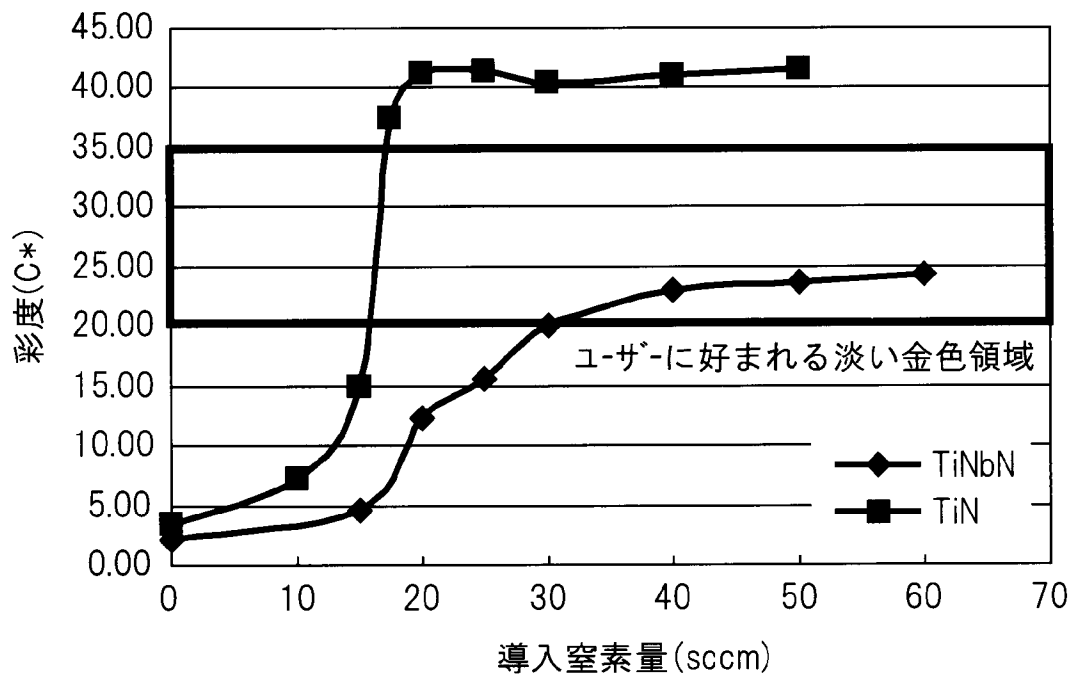
[図5]

図5



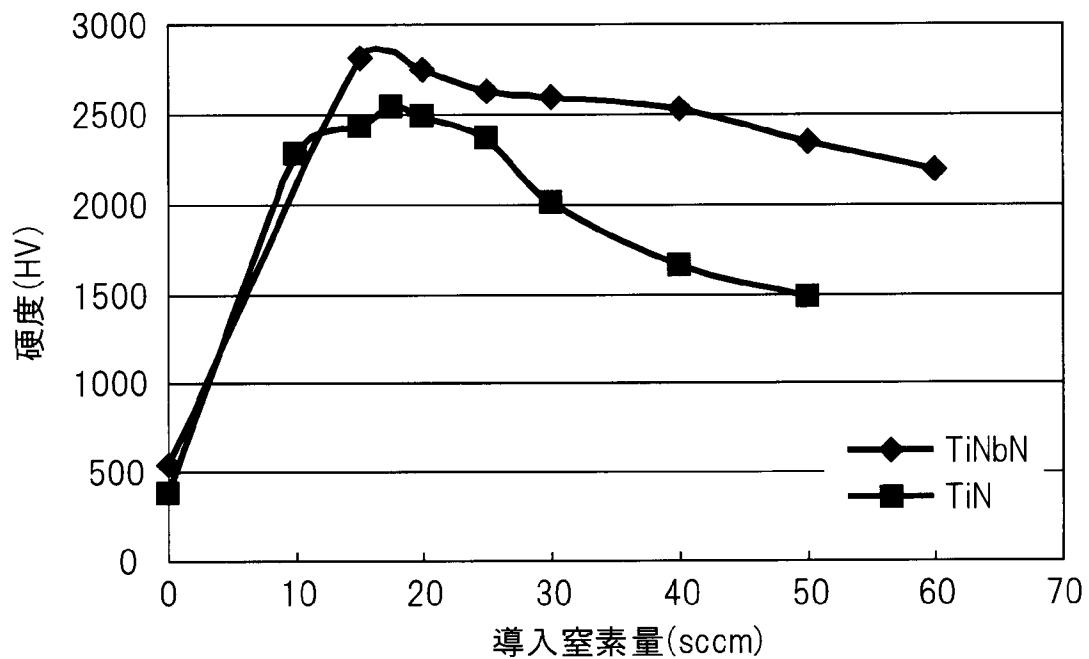
[図6]

図6



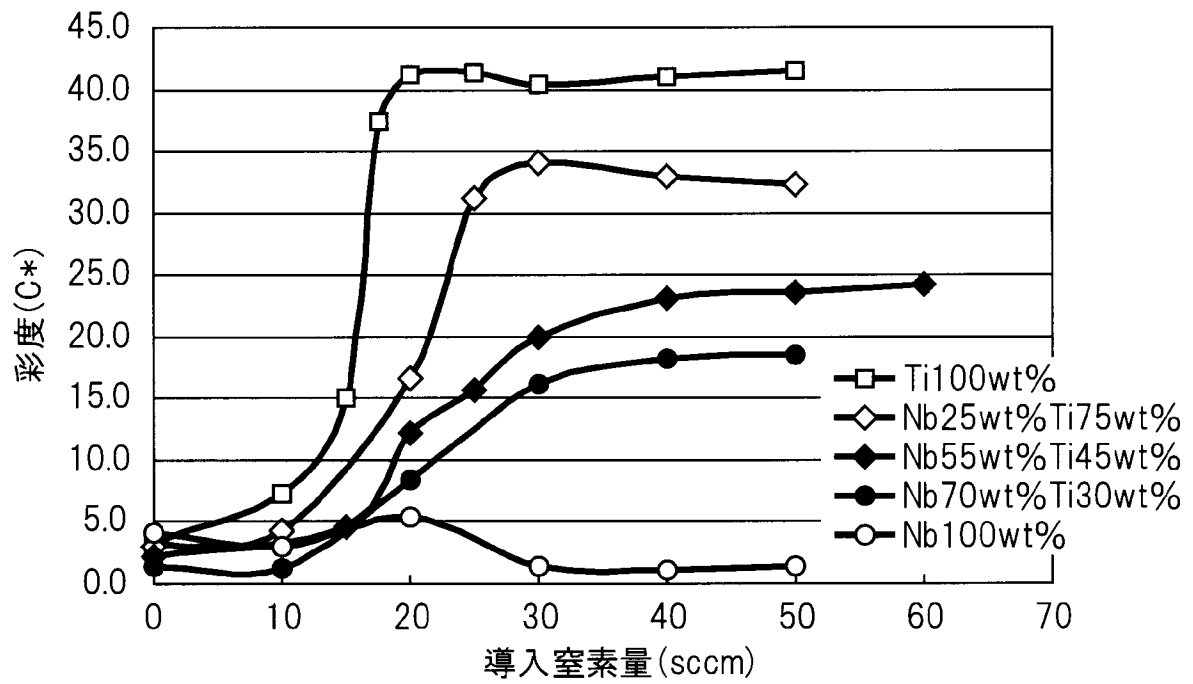
[図7]

図7



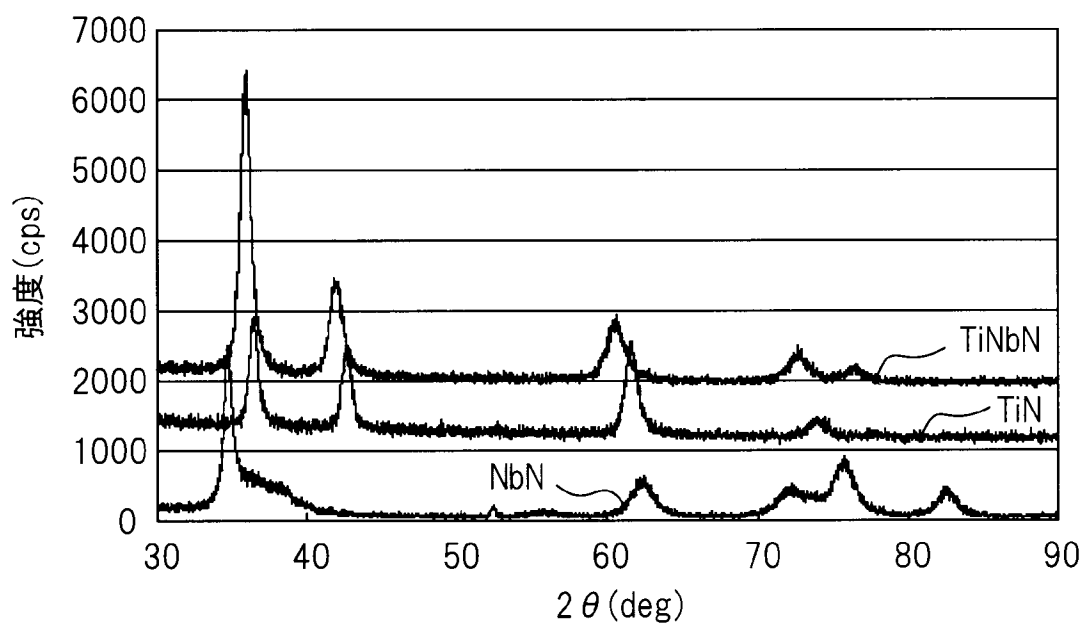
[図8]

図8



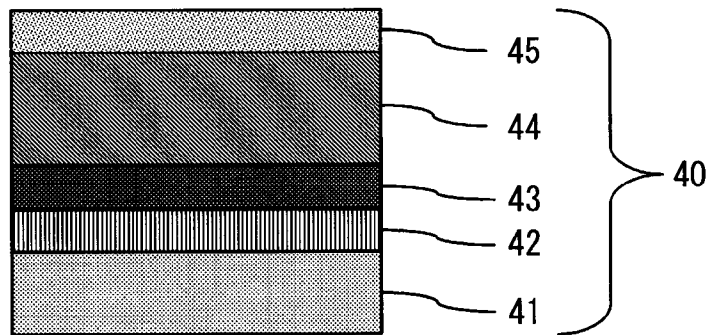
[図9]

図9



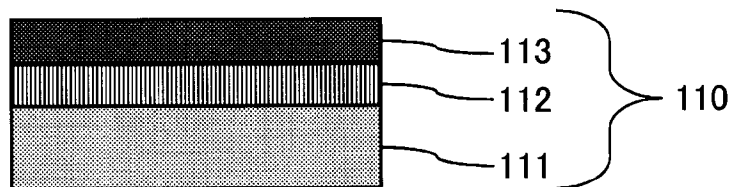
[図10]

図10



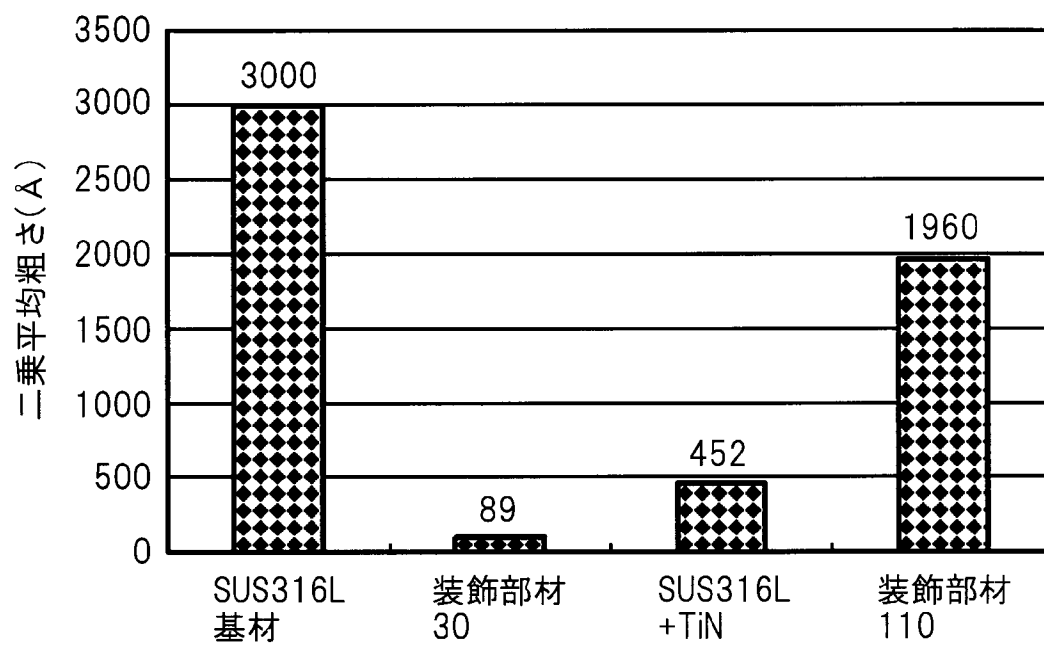
[図11]

図11



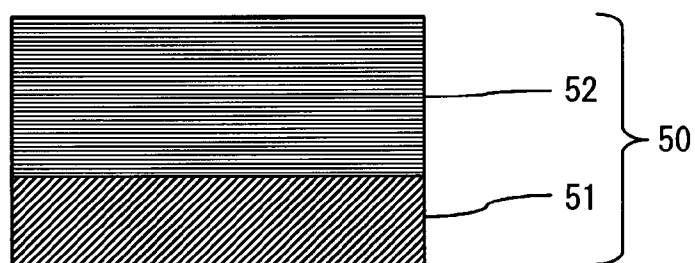
[図12]

図12



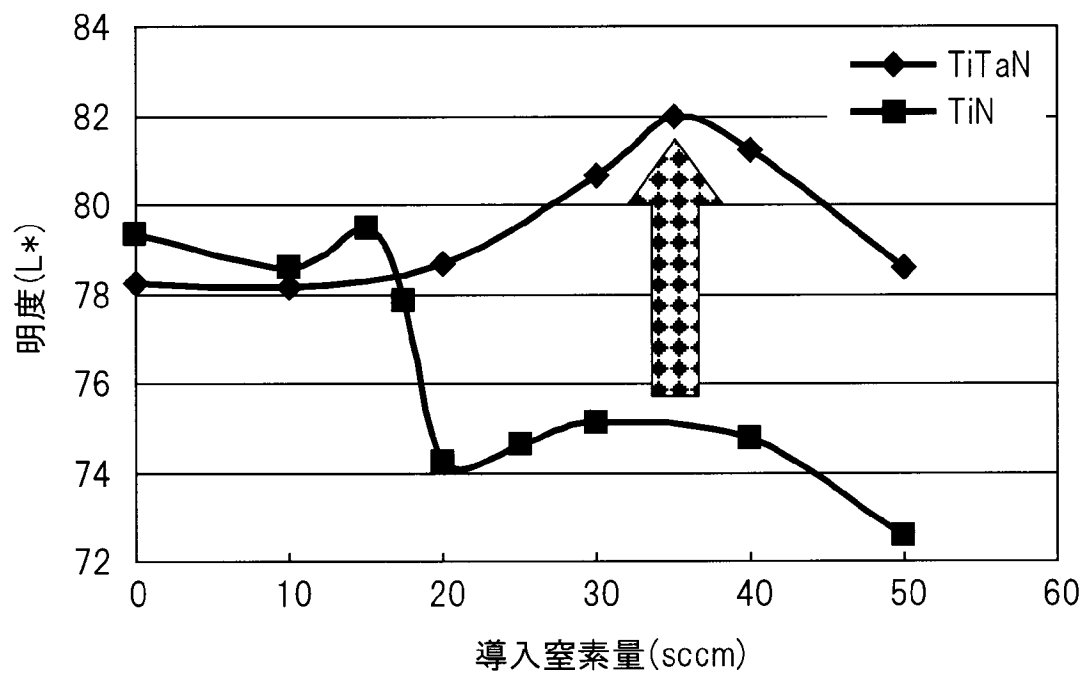
[図13]

図13



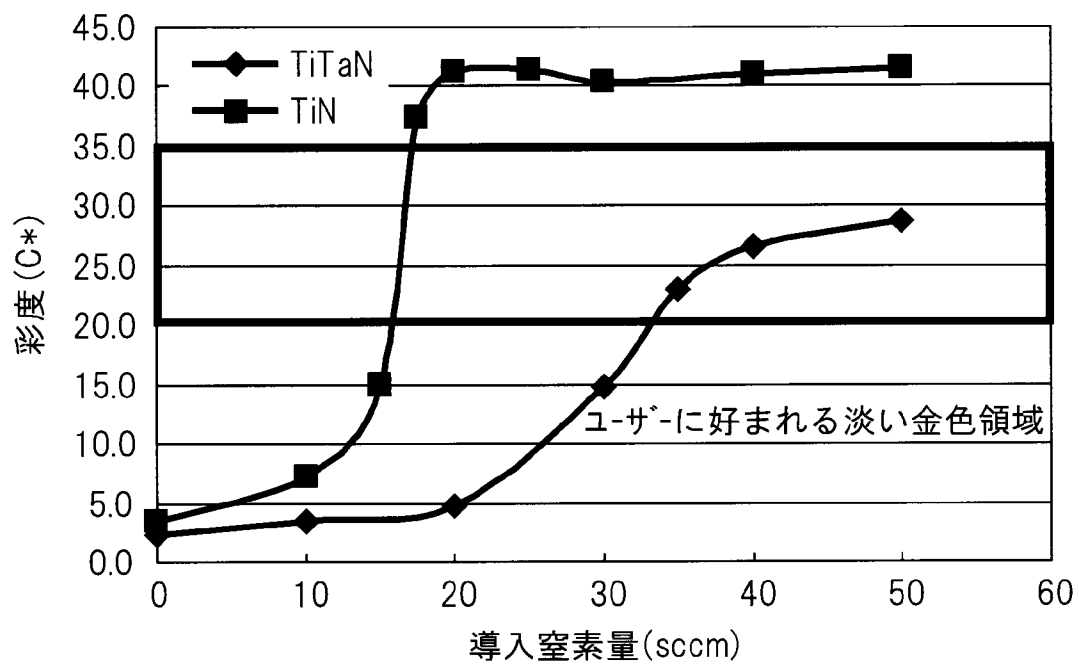
[図14]

図14



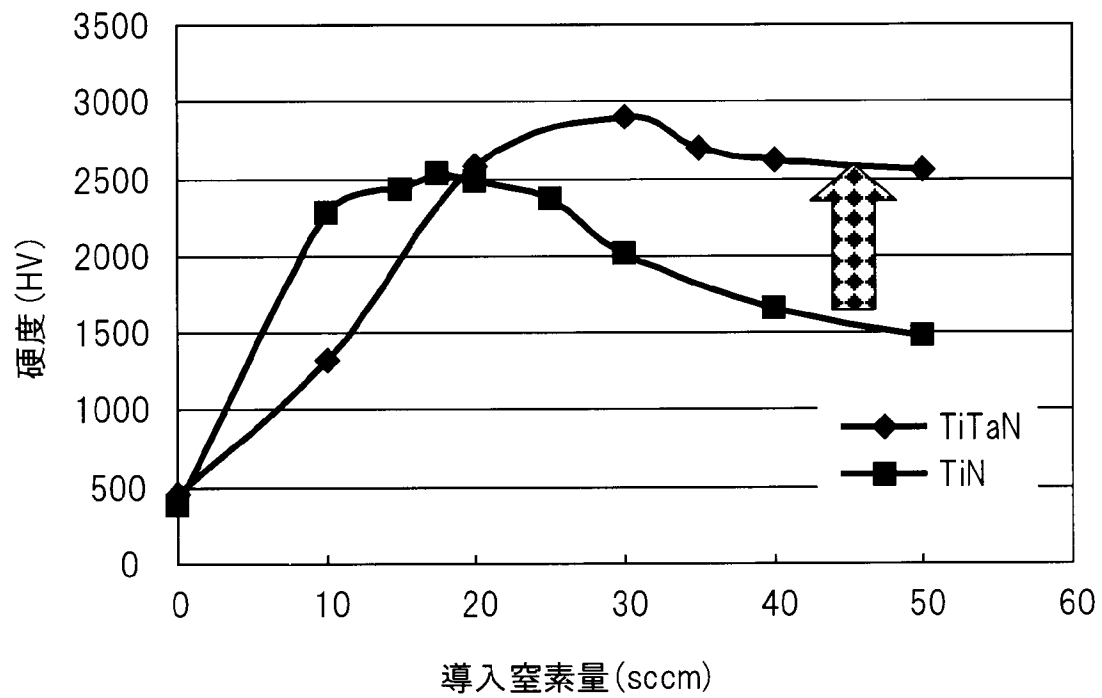
[図15]

図15



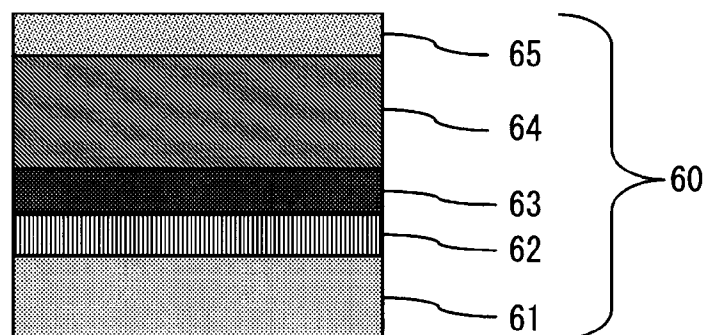
[図16]

図16



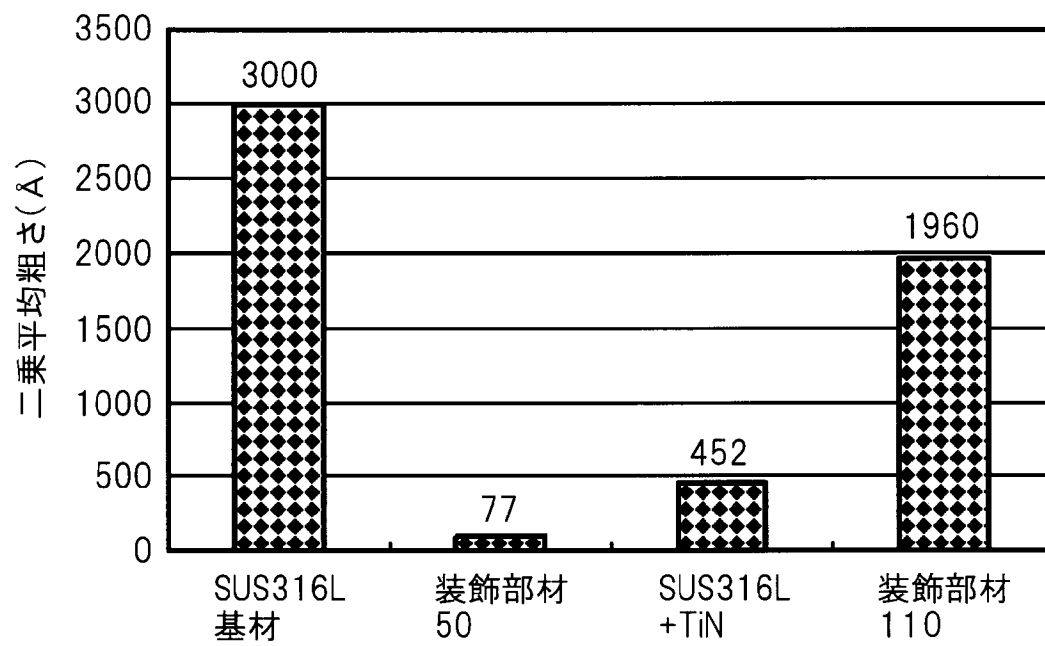
[図17]

図17



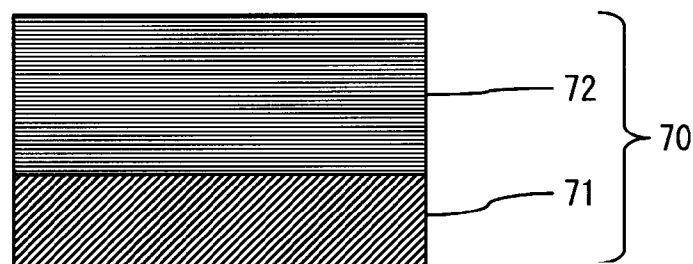
[図18]

図18



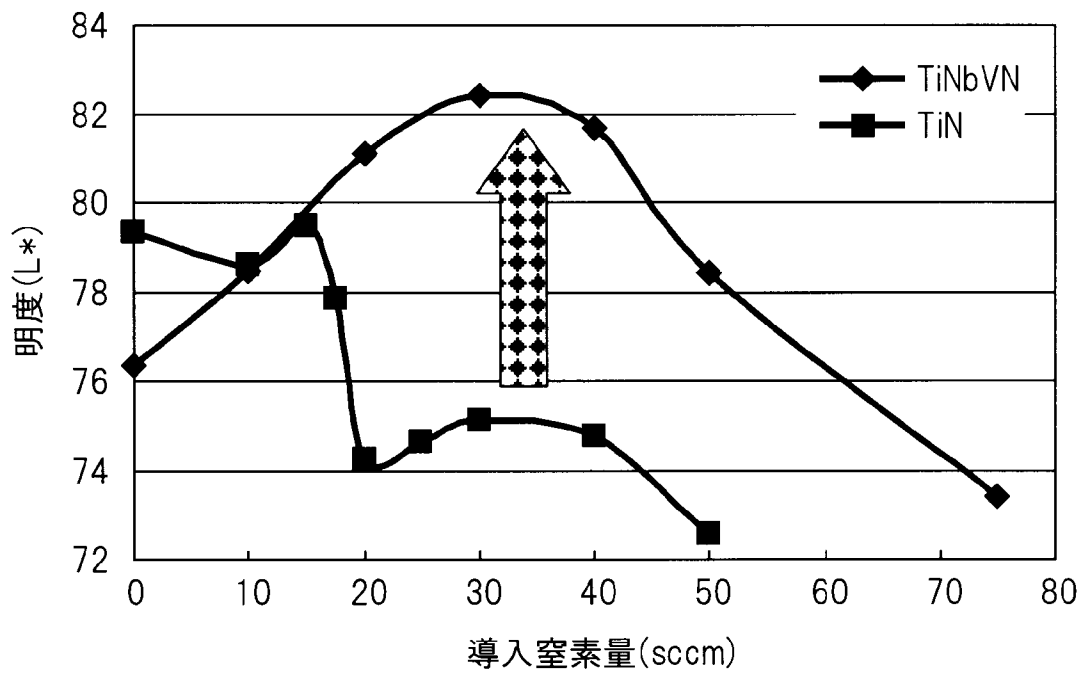
[図19]

図19



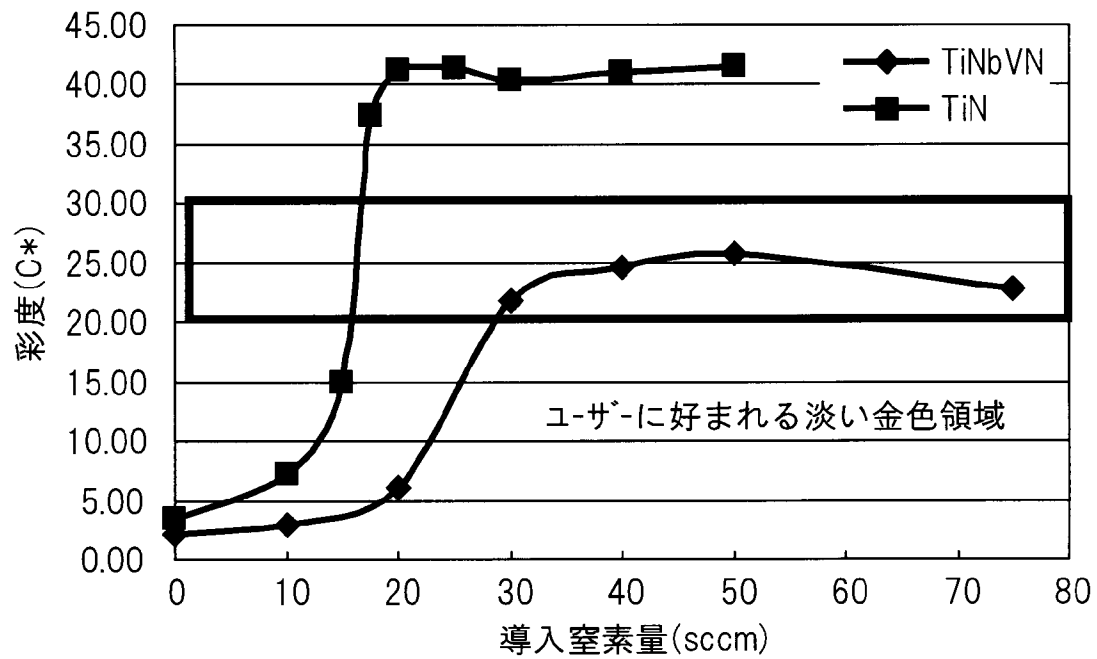
[図20]

図20



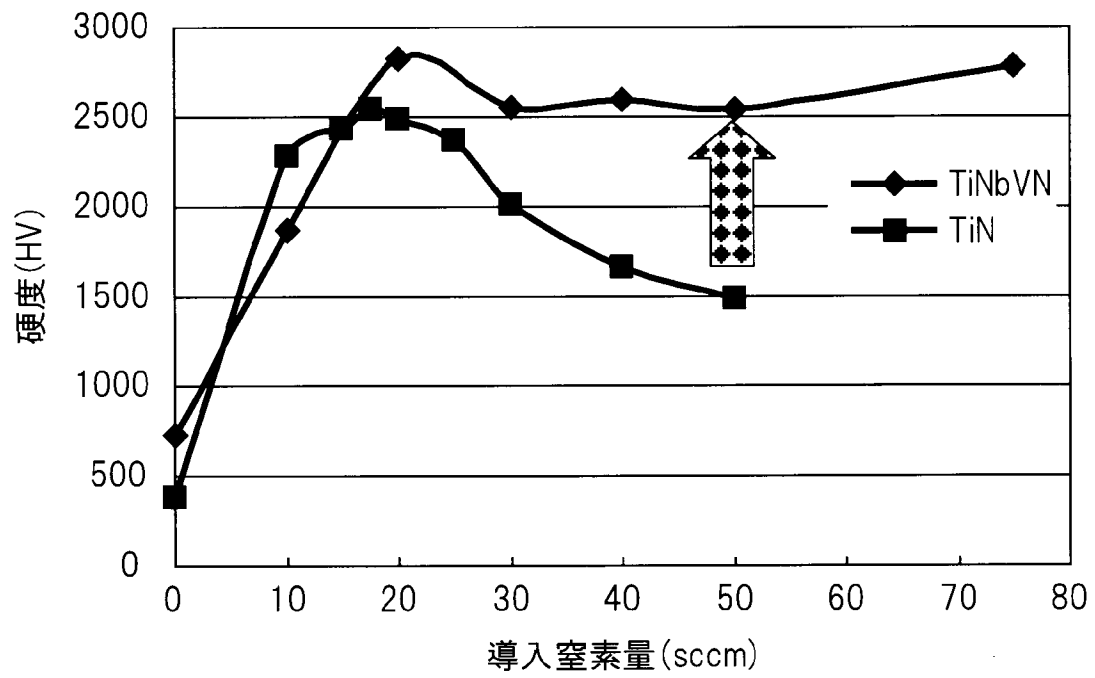
[図21]

図21



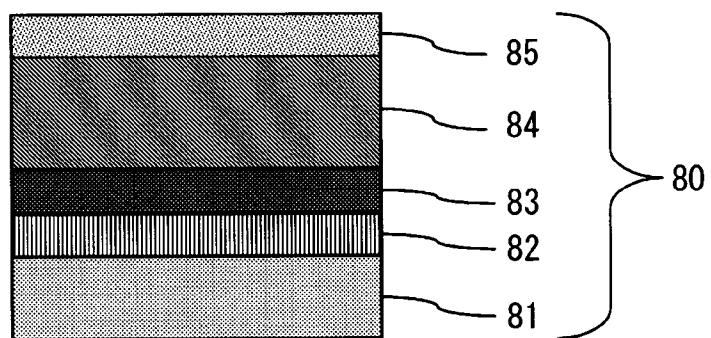
[図22]

図22



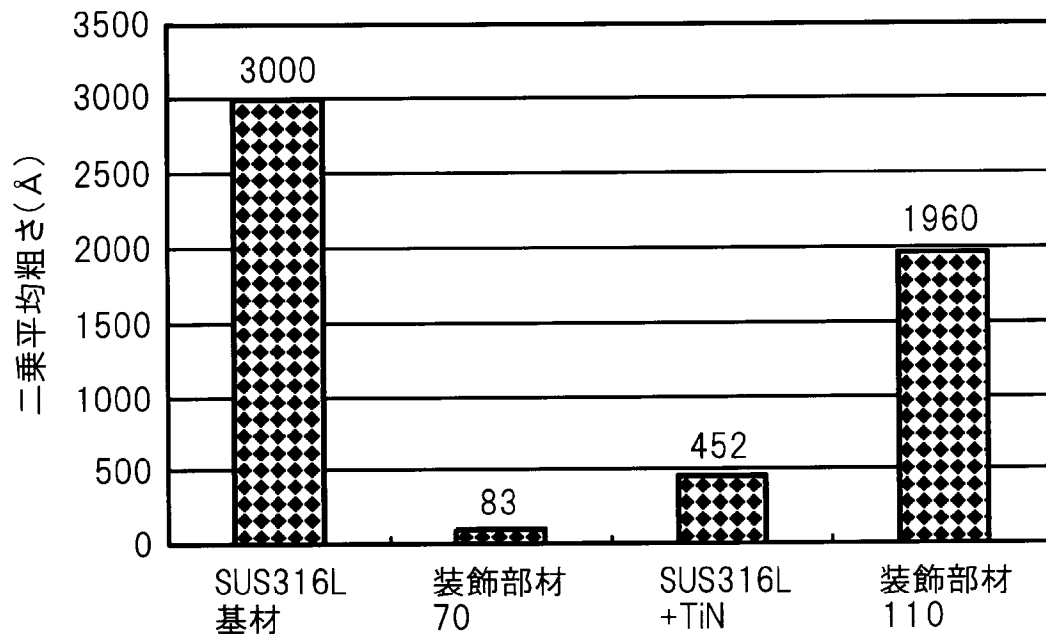
[図23]

図23



[図24]

図24



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/06(2006.01) i, A44C5/00(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)

C23C14/06, A44C5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2011/016488 A1 (Tungaloy Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0001], [0025], [0029]; claims 1 to 3 & EP 2463398 A1	1, 2, 4, 7-9 3, 5, 6, 10
Y	JP 11-302831 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 November 1999 (02.11.1999), claim 1; paragraphs [0018], [0022], [0043] (Family: none)	1, 2, 4, 7-9
Y	WO 2010/150411 A1 (OSG Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0016], [0017], [0025]; fig. 2 (Family: none)	1, 2, 4, 7-9

☒ 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
15 March, 2013 (15.03.13)Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055486

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 54-85214 A (Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha), 06 July 1979 (06.07.1979), claims; page 1, lower left column, line 17 to lower right column, line 4 (Family: none)	1, 2, 4, 7-9
Y A	JP 2011-256424 A (Citizen Holdings Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraphs [0001], [0005] (Family: none)	1, 2, 4, 7-9 3, 5, 6, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/06 (2006.01)i, A44C5/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/06, A44C5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2011/016488 A1 (株式会社タンガロイ) 2011.02.10, 段落 [0001], [0025], [0029], 請求項 1-3 & EP 2463398 A1	1, 2, 4, 7-9 3, 5, 6, 10
Y	JP 11-302831 A (株式会社神戸製鋼所) 1999.11.02, 請求項 1, 段落 【0018】, 【0022】, 【0043】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7-9
Y	WO 2010/150411 A1 (オーエスジー株式会社) 2010.12.29, [0016], [0017], [0025], 図 2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7-9

☒ 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

1 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 則充

4 G

9 7 3 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 54-85214 A (株式会社諏訪精工舎) 1979. 07. 06, 特許請求の範囲, 第 1 頁左下欄第 17 行-右下欄第 4 行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7-9
Y A	JP 2011-256424 A (シチズンホールディングス株式会社) 2011. 12. 22, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0005】 (ファミリー なし)	1, 2, 4, 7-9 3, 5, 6, 10