

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5109199号
(P5109199)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 B
B 2 3 B 51/00 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 A
B 2 3 C 5/16 (2006.01)	B 2 3 B 51/00 J
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	B 2 3 C 5/16
C 2 2 C 29/08 (2006.01)	C 2 3 C 16/30

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-235519 (P2007-235519)	(73) 特許権者	503212652
(22) 出願日	平成19年9月11日(2007.9.11)		住友電工ハードメタル株式会社
(65) 公開番号	特開2009-66681 (P2009-66681A)		兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年4月2日(2009.4.2)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成22年4月23日(2010.4.23)		弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面被覆切削工具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超合金からなる基材とそれを被覆する1層以上の被覆層とを備える表面被覆切削工具であって、

前記基材は、その表面部にWとC oとの複炭化物を主成分とする、厚みが0.005 μm以上0.1 μm未満の表面層を有する表面被覆切削工具。

【請求項2】

前記被覆層は、周期律表のI V a族元素、V a族元素、V I a族元素、A l、およびS iからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成される請求項1記載の表面被覆切削工具。

【請求項3】

前記被覆層のうち前記表面層と接する最下層は、T i、Z r、H f、C r、およびA lからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成される請求項1または2に記載の表面被覆切削工具。

【請求項4】

前記最下層は、0.05 μm以上2 μm以下の厚みである請求項3記載の表面被覆切削工具。

【請求項5】

前記被覆層は、化学蒸着法により形成される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項 6】

前記表面被覆切削工具は、ドリル、エンドミル、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、またはクランクシャフトのピンミーリング加工用刃先交換型切削チップのいずれかである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超硬合金からなる基材上に被覆層を形成した表面被覆切削工具に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、切削工具の耐摩耗性等の特性を向上させることを目的として、超硬合金からなる基材上に化学蒸着法（CVD法）により被覆層を形成することが行なわれてきた。しかし、被覆層を化学蒸着法により形成すると、その形成時において相と呼ばれるWとCoとの複炭化物が超硬合金基材の表面部に形成されることが知られていた。この相は、数 μm というかなり分厚い厚みを有したものであり、表面被覆切削工具の強度を低下させたり、基材と被覆層との剥離の原因になるものと考えられていた。

【0003】

このため、この相を形成させない方法が種々検討されたところ、相を全く形成させないよりも0.1~2 μm の厚みで相を形成させる方が基材と被覆層との密着性が向上するとの提案がなされている（特許文献1）。

【0004】

しかしながら、この提案により基材と被覆層との密着性はある程度向上することが期待できるが、表面被覆切削工具の強度を低下させるという問題は十分には解決されていない。昨今の切削加工技術においては、表面被覆切削工具に対して極めて高度な性能が要求されており、強度の向上ならびに基材と被覆層との密着性の更なる向上が求められているのが現状である。

【特許文献1】特許第3460565号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上述のような現状に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、強度が向上するとともに基材と被覆層との密着性が向上した表面被覆切削工具を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の表面被覆切削工具は、超硬合金からなる基材とそれを被覆する1層以上の被覆層とを備え、該基材は、その表面部にWとCoとの複炭化物を主成分とする、厚みが0.005 μm 以上0.1 μm 未満の表面層を有することを特徴とする。

【0007】

ここで、上記被覆層は、周期律表のIVa族元素、Va族元素、VIa族元素、Al、およびSiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成されることが好ましい。

【0008】

また、上記被覆層のうち該表面層と接する最下層は、Ti、Zr、Hf、Cr、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成されることが

10

20

30

40

50

好ましい。このような最下層は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下の厚みであることが特に好ましい。

【0009】

また、上記被覆層は、化学蒸着法により形成されることが好ましい。なお、上記表面被覆切削工具は、ドリル、エンドミル、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、またはクランクシャフトのピンミーリング加工用刃先交換型切削チップのいずれかであることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の表面被覆切削工具は、上記の通りの構成を有することにより、強度が向上するとともに基材と被覆層との密着性が飛躍的に向上したものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

<表面被覆切削工具>

本発明の表面被覆切削工具は、超合金からなる基材とそれを被覆する1層以上の被覆層とを備えるものである。このような構成を有する本発明の表面被覆切削工具は、たとえばドリル、エンドミル、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、またはクランクシャフトのピンミーリング加工用刃先交換型切削チップ等として極めて有用である。

20

【0012】

<基材>

本発明の基材は、超合金からなるものである。このような超合金は、この種の表面被覆切削工具の基材として用いられる従来公知のものを特に限定することなく使用することができる。たとえば、WCとCoとを主成分として含むWC基超合金をこのような超合金として挙げるができる。このようなWC基超合金は、さらにTi、Ta、Nb、V、Cr、Zr等の炭化物、窒化物、炭窒化物等を含むことができる。

【0013】

<表面層>

本発明の基材は、その表面部にWとCoとの複炭化物を主成分とする、厚みが $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の表面層を有することを特徴とする。このように基材の表面部において特定の厚みを有する表面層を形成したことにより、切削工具としての強度が飛躍的に向上したとともにこの表面層上に被覆層を積層させると基材と被覆層との密着性が飛躍的に向上したものとなる。

30

【0014】

この表面層の厚みが、 $0.005\ \mu\text{m}$ 未満の場合、基材と被覆層との密着性向上の効果が低く、一方 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上となる場合も基材と被覆層との密着性向上の効果が低くなるとともにさらに強度が低下する場合もある。このように特定範囲の厚みを有する表面層を形成させた場合にのみ特異的に優れた効果が示される詳細なメカニズムは未だ十分に解明できていないが、恐らく表面層の厚みがこの範囲となる場合に被覆層とこの表面層との間で化学的な相互拡散が生じることによりこれら両者の密着性が向上するものと推測される。すなわち、表面層の厚みが $0.005\ \mu\text{m}$ 以下であるとこの相互拡散が有効に生じないと考えられる。一方、表面層の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ を超えると、基材中においてこの表面層と表面層以外の部分との界面においてその界面部分の密着性が低下し、その結果として基材と被覆層との密着性が低下するものと推測される。

40

【0015】

このような表面層の厚みは、より好ましくはその上限が $0.09\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.08\ \mu\text{m}$ 、その下限が $0.007\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ である。このような表面層の厚みは、SEM（走査型電子顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）等とEDS（蛍光X線元素分析）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）等とを組み合わせ

50

せる方法や、カロテスト（簡易精密膜厚測定機）で被覆層と基材との界面を露出させた後村上氏試薬でエッチング処理を行ない、それを金属顕微鏡で観察する等により測定することができ、また組成等の同定はX線回折により行なうことができる。

【0016】

なお、このような表面層は、基材全面の表面部に形成されていることが好ましいが、基材の表面部において部分的に表面層が形成されていない場合であっても本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0017】

ここで、WとC oとの複炭化物とは、 $W_x C_o_y C_z$ （式中、X、Y、Zはそれぞれ独立して任意の正の数を表す）という一般式で示される化合物をいう。たとえば $W_3 C_o_3 C$ 、 $W_6 C_o_6 C$ 、 $W_4 C_o_2 C$ 、 $W_2 C_o_4 C$ 、 $W_9 C_o_3 C_4$ 、 $W_{10} C_o_3 C_{3.4}$ 等が挙げられる。しかしながら、これらの組成に関係なくいずれも同様の効果が示されるため、本発明においては特に組成を特定することなく単に「WとC oとの複炭化物」という表現を採用するものとする。このようなWとC oとの複炭化物は、この種の表面被覆切削工具の超合金基材において形成される相の組成と同一のものであり、本発明の表面層はこの相の厚みを特定したものである。

【0018】

また、WとC oとの複炭化物を主成分とするとは、不可避不純物等の他の成分を少量（0.3質量%以下）含み得ることを意味する。

【0019】

このような本発明の表面層は、たとえば以下のようにして基材の表面部に形成することができる。すなわち、まず基材を洗浄液を用いて0.5～5分間洗浄する（このような処理工程を洗浄工程というものとする）。洗浄液としては、エチルアルコール等のアルコール系洗浄液、塩酸、酒石酸等の酸系洗浄液、およびアルカリイオン水等を挙げることができる。洗浄液として酸系洗浄液を用いると表面層の厚みが厚くなる傾向を示し、それ以外の洗浄液を用いると表面層の厚みは薄くなる傾向を示す。また、洗浄時間を長くすると表面層の厚みが厚くなる傾向を示し、洗浄時間を短くすると表面層の厚みは薄くなる傾向を示す。

【0020】

次いで、上記のような洗浄工程を経た基材を高温加熱処理する（このような処理工程を高温加熱工程というものとする）。この高温加熱工程は、1または2以上の気体を5～50l/min.の流量で用いて、50hPa～大気圧（1013hPa）の圧力条件下、850～1300に0～20分間、基材を保持する処理工程をいう。基材をこのように高温加熱処理することにより基材の表面部に所定の厚みの表面層を形成することができる。

【0021】

ここで、上記気体としては、Ar、 H_2 、 CH_4 、 N_2 、 CH_3CN 、 $TiCl_4$ 、CO等を挙げることができ、2以上を用いる場合は任意の分圧比とすることができる。一方、上記の圧力条件は、それを低くすると表面層の厚みが厚くなる傾向を示し、高くすると（大気圧下）表面層の厚みが薄くなる傾向を示す。また、保持時間は短過ぎても長過ぎても表面層の厚みは厚くなる傾向を示す。以上の条件を適宜調節することにより表面層の厚みを制御することができる。

【0022】

上記のようにして基材の表面部に表面層を形成することができるが、表面層の厚みは後述の被覆層（特にその最下層）の形成条件によっても制御することが可能である。

【0023】

<被覆層>

本発明の表面被覆切削工具は、上記の基材を被覆する1層以上の被覆層を備える。ここで、被覆層が基材を被覆するとは、基材の全面を被覆するようにして形成されていても良いし、基材の一部のみを被覆するようにして形成されていても良いことを意味する。し

10

20

30

40

50

かし、被覆層の形成目的が切削工具の諸特性の向上にあることから、被覆層は基材の全面を被覆するかもしくは一部分を被覆する場合であっても切削性能の向上に寄与する部位の少なくとも一部分を被覆することが好ましい。なお、本発明において、被覆層が基材を被覆するとは、被覆層が基材の表面層上に形成されることを意味するが、被覆層の一部が表面層を介さず直接基材上に形成されるとしても本発明の範囲を逸脱するものではない。また、本発明の被覆層が2層以上形成される場合は、それらが基材(表面層)上に順次積層されるものとする。

【0024】

このような本発明の被覆層の厚み(被覆層が2以上積層される場合は全体の厚み)は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。その厚みが $0.5\mu\text{m}$ 未満の場合、耐摩耗性等の諸特性の向上作用が十分に示されないことがあり、一方、 $40\mu\text{m}$ を超えてもそれ以上の諸特性の向上が認められないことから経済的に有利ではない。しかし、経済性を無視する限りその厚みは $40\mu\text{m}$ 以上としても何等差し支えなく、本発明の効果は示される。このような被覆層の厚みの測定方法としては、たとえば表面被覆切削工具を切断し、その断面をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察することにより測定することができる。

10

【0025】

そして、このような被覆層(2層以上形成される場合はその各層)は、周期律表のIVa族元素(Ti、Zr、Hf等)、Va族元素(V、Nb、Ta等)、VIA族元素(Cr、Mo、W等)、Al、およびSiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によって構成されるか、または該元素の少なくとも1種と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成されることが好ましい。

20

【0026】

上記のような元素または化合物としては、たとえばCr、Ti、Al、Si、V、Zr、Hf、TiC、TiN、TiCN、TiNO、TiCNO、TiB₂、TiO₂、TiBN、TiBNO、TiCBN、ZrC、ZrO₂、HfC、HfN、TiAlN、AlCrN、CrN、VN、TiSiN、TiSiCN、AlTiCrN、TiAlCN、ZrCN、ZrCNO、Al₂O₃、AlN、AlCN、ZrN、TiAlC、NbC、NbN、NbCN、Mo₂C、WC、W₂C等を挙げることができる。なお、本発明において上記のように化合物を化学式で表わす場合、原子比を特に限定しない場合は従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲のもののみ限定されるものではない。たとえば単に「TiCN」と記す場合、「Ti」と「C」と「N」の原子比は50:25:25の場合のみに限られず、また「TiN」と記す場合も「Ti」と「N」の原子比は50:50の場合のみに限られない。これらの原子比としては従来公知のあらゆる原子比が含まれるものとする。

30

【0027】

なお、本発明の被覆層は、化学蒸着法により形成されることが好ましい。このような化学蒸着法としては、従来公知の方法を特に限定することなく使用することができ、条件等が限定されることはない。たとえば、850~1050程度の成膜温度を採用することができ、使用するガスとしてもアセトニトリル等のニトリル系のガス等従来公知のガスを特に限定することなく使用することができる。

40

【0028】

<最下層>

本発明において、上記被覆層のうち上記表面層と接する最下層は、Ti、Zr、Hf、Cr、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、炭素、窒素、酸素、および硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とからなる化合物によって構成されることが好ましい。このように上記表面層と接する最下層をこのような化合物で構成することにより、基材(すなわち表面層)との密着性を特に向上させることができる。

【0029】

50

このような化合物としては、たとえばTiN、TiCN、TiCNO、TiAlN、ZrN、ZrCNO、HfN、HfCN、CrN等を挙げることができる。

【0030】

このような最下層の厚みは、0.05 μm以上2 μm以下とすることが好ましく、より好ましくは上限が1 μmであり、下限が0.1 μmである。最下層の厚みが0.05 μm未満の場合、基材と被覆層との密着性向上の効果が低く、一方2 μmを超える場合も基材と被覆層との密着性向上の効果が低くなるとともにさらに強度が低下する場合もある。

【0031】

なお、最下層の厚みを薄くすると表面層の厚みが厚くなる傾向を示し、最下層の厚みを厚くすると表面層の厚みが薄くなる傾向を示す。このように、最下層の厚みにより表面層の厚みを制御することができる。

10

【実施例】

【0032】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

<実施例1～37および比較例1～7>

1.0質量%のTaC、0.5質量%のNbC、6質量%のCoおよび残部WCからなる組成の超硬合金粉末をプレスし、続けて真空雰囲気中で1450、1時間焼結し、その後平面研削処理および刃先稜線に対してSiCブラシによる刃先処理（すくい面側から見て0.05 mm幅のホーニングを施す）を行なうことにより、形状がCNMG120408N-GU（住友電工ハードメタル社製）の超硬合金製チップを作製し、これを超硬合金からなる基材とした。この基材は、表面に脱層は形成されていなかった。なお、基材は、各実施例および比較例毎に2個ずつ準備した。

20

【0034】

次いで、各基材に対して表1および表2記載の洗浄工程を実施した。表1および表2中、酸系洗浄剤とは塩酸、酒石酸、およびアルカリイオン水などからなる酸系洗浄剤により洗浄を実施したことを意味するが、この酸系洗浄剤とアルカリ洗浄剤や中性洗剤などを組み合わせて洗浄を行なうこともできる。

【0035】

続いて、洗浄工程を経た各基材に対して表1および表2記載の高温加熱工程を実施することにより、各基材の表面部にWとCoとの複炭化物を主成分とする表面層を形成した。なお、表1および表2中、高温加熱工程において使用した気体の「種類」の欄において、ある温度から異なった気体を導入する旨の記載がされているものについては、その異なった気体が導入された後の分圧比を「分圧比」の欄に示してある。また、「保持時間」とは、表に記載した温度で保持する時間を示すが、「0」と表記されているものは温度が表記載の温度に到達した時点で最下層の形成を開始することを示す。

30

【0036】

引き続き、表面層を形成した各基材に対して被覆層として表1および表2記載の最下層を表1および表2記載の成膜温度および表4記載の条件で化学蒸着法により形成した。このようにして形成された最下層の厚みを表1および表2に示す。最下層の厚みについては、成膜時間によって調整した。なお、表1、表2および表4における膜質とは、最下層（表4に関しては最下層以外を含む）を構成する化合物の種類を示す。また、表4における「混合ガス組成」の欄に記載されている「残」の表記は、その表記のあるガスによって残部が占められることを意味する。

40

【0037】

さらに、最下層が形成された各基材に対して、表3に記載した構成の被覆層を表4に記載した条件により化学蒸着法により形成した。すなわち、各実施例/各比較例の2個の基材（各実施例/各比較例毎に最下層を形成するまでは同一の工程を経たもの）に対して、一方の基材には表3記載の被覆層Aを形成し、他方の基材には表3記載の被覆層Bを形成

50

した。なお、表3中の第2層は、上記最下層上に形成するものとし、続けて第3層以降の層をその第2層上に順次形成したことを示している。

【0038】

このようにして、超硬合金からなる基材とそれを被覆する1層以上の被覆層とを備え、該基材は、その表面部にWとCoとの複炭化物を主成分とする、厚みが0.005 μ m以上0.1 μ m未満の表面層を有する、実施例1~37の表面被覆切削工具ならびにそれらに対する比較用の比較例1~7の表面被覆切削工具を作製した。なお、各表面被覆切削工具の表面層の厚みを、カロテストで被覆層と基材との界面を露出させた後村上氏試薬でエッチング処理を行ない、それを金属顕微鏡で観察する方法により測定し、その結果を表1および表2に示す。

10

【0039】

そして、このようにして得られた表面被覆切削工具について、下記条件で連続切削試験および断続切削試験を行なうことにより強度および基材と被覆層との密着性の程度を評価した。その結果を表5および表6に示す。なお、表5中被覆層の項における「A」という表記は、表3における被覆層Aが形成されたことを示し、表6中被覆層の項における「B」という表記は、表3における被覆層Bが形成されたことを示す。

【0040】

<連続切削試験の条件>

使用ホルダ：PCLNR2525-43（住友電気ハードメタル社製）

被削材：SCM435（HB=246）丸棒

切削速度：240m/min.

送り：0.26mm/rev.

切込み：2.0mm

湿式/乾式：湿式（水溶性油）

評価：クレータ摩耗が進行し、切れ刃欠損が発生するまでの時間（分）を求めた。時間が長いもの程耐摩耗性に優れていることを示し、基材と被覆層との密着性が強力であることを示している。

20

【0041】

<断続切削試験の条件>

使用ホルダ：PCLNR2525-43（住友電気ハードメタル社製）

被削材：SCM435（HB=246）角材

切削速度：110m/min.

送り：0.45mm/rev.

切込み：2.0mm

切削時間：1分間

湿式/乾式：乾式

評価：10切れ刃にて試験を行ない、欠損した切れ刃数を求めた。欠損した切れ刃数が少ないもの程、強度に優れていることを示す。

30

【0042】

表5および表6より明らかなように、本発明の実施例の表面被覆切削工具は、比較例の表面被覆切削工具に比し、強度に優れ、かつ基材と被覆層との密着性が強力であることが確認された。実施例の表面被覆切削工具において、このように優れた効果が示されるのは、基材の表面部にWとCoとの複炭化物を主成分とする、厚みが0.005 μ m以上0.1 μ m未満の表面層が形成されていることに起因することは明らかである。

40

【0043】

【 表 1 】

No.	洗浄工程		高温加熱工程				最下層			表面層の厚み (μm)		
	洗浄液	洗浄時間 (分)	使用した気体		流量 (l/min)	圧力 (hPa)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (分)	膜質		成膜温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚み (μm)
			種類	分圧比								
1	エチルアルコール	1	H_2	-	50	大気圧	860	0	TiCNO	840	0.11	0.073
2	酸系洗浄液	1	H_2/CH_4	$\text{H}_2/\text{CH}_4=10/1$	30	550	880	5	TiCN	840	0.23	0.089
3	エチルアルコール	3	Ar/N_2	$\text{Ar}/\text{N}_2=3/1$	10	大気圧	900	12	TiN	860	0.73	0.010
4	エチルアルコール	3	$\text{H}_2/500^{\circ}\text{C}$ から CH_3CN 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}=1/1$	50	300	950	13	TiAlN	860	0.51	0.005
5	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	0.43	0.031
6	酸系洗浄液	3	H_2/CH_4	$\text{H}_2/\text{CH}_4=20/1$	10	大気圧	980	0	TiN	980	0.61	0.057
7	酸系洗浄液	1	Ar	-	5	大気圧	920	9	ZrN	900	0.52	0.008
8	酸系洗浄液	1	H_2/N_2	$\text{H}_2/\text{N}_2=3/2$	30	495	970	20	ZrN	900	0.53	0.008
9	酸系洗浄液	3	Ar/ 200°C から TiCl_4 導入	Ar/ $\text{TiCl}_4=100/2$	5	大気圧	1010	0	TiAlN	900	0.81	0.008
10	酸系洗浄液	3	$\text{H}_2/100^{\circ}\text{C}$ からCO導入	$\text{H}_2/\text{CO}=100/5$	30	275	1300	5	ZrN	900	0.54	0.008
11	エチルアルコール	1	H_2/N_2	$\text{H}_2/\text{N}_2=3/2$	10	大気圧	1050	12	CrN	930	0.47	0.005
12	エチルアルコール	1	H_2/N_2	$\text{H}_2/\text{N}_2=3/2$	30	70	880	13	TiCNO	930	0.78	0.007
13	エチルアルコール	1	$\text{H}_2/500^{\circ}\text{C}$ から CH_3CN 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}=5/1$	50	大気圧	950	7	CrN	930	0.86	0.025
14	エチルアルコール	5	$\text{H}_2/500^{\circ}\text{C}$ から CH_3CN 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}=1/1$	5	450	1010	8	CrN	930	0.55	0.035
15	エチルアルコール	5	H_2/Ar	$\text{H}_2/\text{Ar}=1/1$	10	大気圧	1200	9	ZrCNO	1000	0.31	0.075
16	酸系洗浄液	0.5	Ar/ 300°C から TiCl_4 導入	Ar/ $\text{TiCl}_4=100/5$	10	295	900	20	HfN	1000	0.42	0.035
17	酸系洗浄液	0.5	Ar/ 500°C から CH_3CN 導入	Ar/ $\text{CH}_3\text{CN}=1/1$	5	大気圧	920	0	TiAlN	1010	0.73	0.054
18	酸系洗浄液	0.5	$\text{H}_2/\text{Ar}/900^{\circ}\text{C}$ から TiCl_4 導入	$\text{H}_2/\text{Ar}/\text{TiCl}_4=50/50/1$	5	75	1100	5	HfN	1000	0.41	0.025
19	酸系洗浄液	1	Ar/ 500°C から CH_3CN 導入	Ar/ $\text{CH}_3\text{CN}=5/1$	50	大気圧	860	12	TiAlN	1010	0.70	0.053
20	酸系洗浄液	1	H_2	-	30	450	970	13	HfN	1000	0.43	0.025
21	酸系洗浄液	1	Ar/ 500°C から CH_3CN 導入	Ar/ $\text{CH}_3\text{CN}=10/1$	10	大気圧	1000	7	TiAlN	1010	0.72	0.051
22	酸系洗浄液	3	$\text{H}_2/500^{\circ}\text{C}$ から CH_3CN 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}=10/1$	50	290	1030	8	HfN	1000	0.47	0.025
23	エチルアルコール	1	H_2/N_2	$\text{H}_2/\text{N}_2=2/3$	50	大気圧	860	9	TiN	1000	0.39	0.075
24	エチルアルコール	1	$\text{H}_2/600^{\circ}\text{C}$ から CH_3CN 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}=3/1$	10	65	900	20	HfCN	1000	0.38	0.075
25	エチルアルコール	1	H_2/Ar	$\text{H}_2/\text{Ar}=5/1$	50	大気圧	950	0	TiN	1000	0.32	0.015
26	酸系洗浄液	0.5	$\text{H}_2/1000^{\circ}\text{C}$ からCO導入	$\text{H}_2/\text{CO}=100/3$	30	570	1300	5	TiAlN	1010	0.71	0.059
27	酸系洗浄液	3	H_2/GH_4	$\text{H}_2/\text{GH}_4=20/1$	30	大気圧	980	0	TiN	980	0.62	0.024
28	エチルアルコール	0.5	$\text{H}_2/\text{CH}_4/800^{\circ}\text{C}$ から TiCl_4 導入	$\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{TiCl}_4=80/20/1$	30	285	880	13	HfN	890	0.67	0.095
29	酸系洗浄液	3	H_2/CH_4	$\text{H}_2/\text{CH}_4=50/1$	5	大気圧	920	7	TiCNO	1030	0.63	0.026
30	酸系洗浄液	3	Ar/ 500°C から CH_3CN 導入	Ar/ $\text{CH}_3\text{CN}=1/5$	30	65	970	8	TiN	1030	0.65	0.085
31	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	0.16	0.031
32	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	0.06	0.031
33	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	1.51	0.031
34	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	1.98	0.031
35	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	0.04	0.031
36	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	0.02	0.031
37	エチルアルコール	3	H_2	-	10	大気圧	1000	7	TiN	860	2.30	0.031

実施例

【 表 2 】

No.	洗浄工程		高温加熱工程					最下層			表面層の厚み (μm)
	洗浄液	洗浄時間 (分)	使用した気体		圧力 (mPa)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (分)	膜質	成膜温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚み (μm)	
			種類	分圧比							
1	HF/HNO ₃	1	H ₂ /CH ₄ /800 $^{\circ}\text{C}$ からTiCl ₄ 導入	H ₂ /CH ₄ /TiCl ₄ =80/20/1	10	1000	5	TiN	860	0.32	観察不能(0.005未満) 観察不能(0.005未満) 0.110 0.143 0.121 0.112 0.238
2	HF/HNO ₃	0.5	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄ =1/1	5	860	0	TiCN	860	0.53	
3	HF/HNO ₃	3	H ₂	-	50	1030	13	TiCN	1050	0.62	
4	HF/HNO ₃	5	H ₂ /Ar	H ₂ /Ar=5/1	10	860	7	TiCN	1000	0.81	
5	酸素洗浄液	3	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄ =1/1	30	1300	8	CrN	1050	0.53	
6	HF/HNO ₃	10	H ₂	-	10	1000	7	TiN	860	0.43	
7	HF/HNO ₃	3	H ₂	-	20	1200	20	TiN	860	0.43	

比較例

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

【表 3】

	被覆層(厚み μm)				
	第2層	第3層	第4層	第5層	第6層
被覆層 A	TiCN(3.0)	TiZrCN(2.5)	TiCNO(1.0)	Al ₂ O ₃ (2.5)	ZrN(1.0)
被覆層 B	TiCN(10.0)	TiCNO(0.5)	Al ₂ O ₃ (6.0)	TiN(1.0)	-

【 0 0 4 6 】

【表 4】

	膜質	混合ガス組成 (体積%)	温度 (°C)	圧力 (kPa)
最下層	TiCNO	TiCl ₄ :2.0% CO:1.5% CH ₄ :1.5% N ₂ :20.0% H ₂ :残	表 1 参照	12
	TiCN	TiCl ₄ :2.0% N ₂ :20.0% CH ₃ CN:0.5% H ₂ :残	表 1 参照	14
	TiN	TiCl ₄ :1.0% N ₂ :40.0% H ₂ :残	表 1 参照	13
	TiAlN	TiCl ₄ :2.0% AlCl ₃ :4.0% NH ₃ :10.0% H ₂ :残	表 1 参照	7
	ZrN	ZrCl ₄ :2.0% N ₂ :30.0% H ₂ :残	表 1 参照	8
	CrN	CrCl ₃ :2.5% N ₂ :40.0% H ₂ :残	表 1 参照	5
	ZrCNO	ZrCl ₄ :1.5% CO:1.5% CH ₄ :2.0% N ₂ :15.0% H ₂ :残	表 1 参照	6
	HfN	HfCl ₄ :2.0% N ₂ :30.0% H ₂ :残	表 1 参照	10
	HfCN	HfCl ₄ :2.5% CH ₄ :20.0% N ₂ :30.0% H ₂ :残	表 1 参照	15
最下層 以外	TiCN	TiCl ₄ :2.0% N ₂ :20.0% CH ₃ CN:0.5% H ₂ :残	880	10
	TiZrCN	TiCl ₄ :2.0% ZrCl ₄ :0.3% N ₂ :20.0% CH ₃ CN:0.5% H ₂ :残	880	10
	TiCNO	TiCl ₄ :2.0% CO:1.5% CH ₄ :1.5% N ₂ :20.0% H ₂ :残	1000	20
	Al ₂ O ₃	AlCl ₃ :3.0% CO ₂ :3.5% H ₂ S:0.4% HCl:3.0% H ₂ :残	990	6
	TiN	TiCl ₄ :2.0% N ₂ :30.0% H ₂ :残	990	20
	ZrN	ZrCl ₄ :2.0% N ₂ :30.0% H ₂ :残	900	7

【 0 0 4 7 】

10

20

【表 5】

No.	被覆層	連続切削試験	断続切削試験
		時間(分)	欠損切れ刃数
1	A	103	2
2	A	105	0
3	A	109	0
4	A	82	3
5	A	151	0
6	A	220	2
7	A	235	0
8	A	142	0
9	A	135	2
10	A	146	2
11	A	135	2
12	A	145	0
13	A	123	0
14	A	159	1
15	A	184	2
16	A	132	2
17	A	123	0
18	A	102	0
19	A	166	1
20	A	185	0
21	A	127	0
22	A	210	2
23	A	205	0
24	A	186	1
25	A	175	1
26	A	146	2
27	A	85	2
28	A	80	3
29	A	81	3
30	A	91	3
31	A	143	1
32	A	120	2
33	A	112	2
34	A	104	3
35	A	60	5
36	A	24	5
37	A	55	6
1	A	24	10
2	A	35	8
3	A	29	9
4	A	20	10
5	A	45	7
6	A	48	9
7	A	35	10

10

20

30

【 0 0 4 8 】

【表 6】

No.	被覆層	連続切削試験	断続切削試験
		時間(分)	欠損切れ刃数
1	B	98	2
2	B	100	2
3	B	106	0
4	B	79	3
5	B	146	0
6	B	209	1
7	B	223	0
8	B	135	0
9	B	128	0
10	B	139	1
11	B	128	2
12	B	138	0
13	B	117	0
14	B	151	1
15	B	175	1
16	B	125	3
17	B	117	0
18	B	100	0
19	B	158	0
20	B	176	1
21	B	121	1
22	B	200	2
23	B	195	2
24	B	177	3
25	B	166	1
26	B	139	1
27	B	80	0
28	B	77	3
29	B	79	3
30	B	86	3
31	B	130	0
32	B	114	1
33	B	104	3
34	B	100	4
35	B	51	4
36	B	20	5
37	B	48	7
1	B	23	8
2	B	33	9
3	B	28	10
4	B	19	10
5	B	40	7
6	B	43	9
7	B	31	10

実施例

比較例

10

20

30

【0049】

以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

40

【0050】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 29/08

- (74)代理人 100111246
弁理士 荒川 伸夫
- (72)発明者 大森 直也
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 小島 周子
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 岡田 吉生
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 今村 晋也
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 森本 浩之
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 奥野 晋
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内

審査官 足立 俊彦

- (56)参考文献 特開平09-241825(JP,A)
特開平10-286711(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| B 2 3 B | 2 7 / 1 4 |
| B 2 3 B | 5 1 / 0 0 |
| B 2 3 C | 5 / 1 6 |
| C 2 3 C | 1 6 / 3 0 |
| C 2 2 C | 2 9 / 0 8 |