

(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
2018年1月11日(11.01.2018)



(10) 国際公開番号

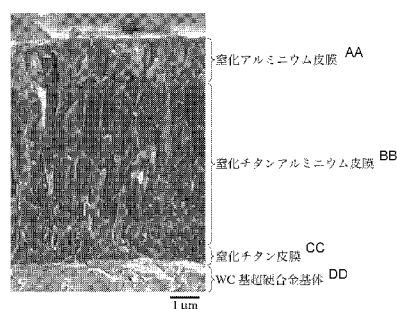
WO 2018/008554 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/34 (2006.01) B23C 5/16 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024186
- (22) 国際出願日: 2017年6月30日(30.06.2017)
- (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 2016-134984 2016年7月7日(07.07.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱日立ツール株式会社 (MITSUBISHI HITACHI TOOL ENGINEERING, LTD.) [JP/JP]; 〒1300026 東京都墨田区両国4丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福永 有三 (FUKUNAGA Yuuzoh); 〒2860825 千葉県成田市新泉13番地の2 三菱日立ツール株式会社成田工場内 Chiba (JP).
今井 真之 (IMAI Masayuki); 〒2860825 千葉県成田市新泉13番地の2 三菱日立ツール株式会社成田工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂F Nビル5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,

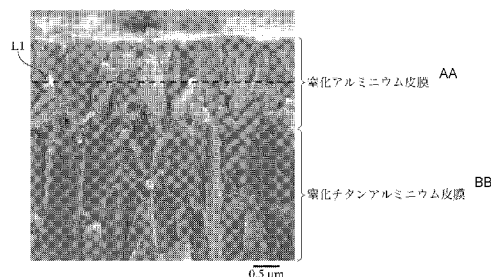
(54) Title: HARD COATING, HARD COATING-COVERED TOOL, AND METHODS FOR PRODUCING BOTH

(54) 発明の名称: 硬質皮膜、硬質皮膜被覆工具及びそれらの製造方法

【図1(a)】



【図1(b)】



AA Aluminum nitride coating
BB Titanium nitride-aluminum coating
CC Titanium nitride coating
DD WC-based hard metal alloy base body

(57) Abstract: Provided is a hard coating having a lower layer comprising a titanium nitride-aluminum coating chiefly consisting of an fcc structure, and an upper layer comprising an aluminum nitride coating of an hcp structure, said hard coating being characterized in that: the upper layer has a columnar crystal structure; the columnar crystal has an average cross-sectional diameter of 0.05-0.6 μm; and the ratio between an X-ray diffraction peak value Ia(100) in (100) plane and an X-ray diffraction peak value Ia(002) in (002) plane in the upper layer satisfies the relation: Ia(002)/Ia(100)≥6.



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,
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))

(57) 要約: fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層と、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層とを有する硬質皮膜であって、前記上層は柱状結晶組織を有し、前記柱状結晶の平均横断面径が $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であり、前記上層における(100)面のX線回折ピーク値 $I_{a(100)}$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_{a(002)}$ との比が、 $I_{a(002)}/I_{a(100)} \geq 6$ の関係を満たすことを特徴とする硬質皮膜。

明 細 書

発明の名称：硬質皮膜、硬質皮膜被覆工具及びそれらの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、耐チップング性及び皮膜密着性に優れた硬質皮膜、硬質皮膜被覆工具及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から耐熱合金鋼やステンレス鋼等の切削加工に、TiAlN、TiC、TiN、Ti(CN)、Al₂O₃等の硬質皮膜を単層又は複層に被覆した切削工具が用いられている。このような硬質皮膜被覆工具の使用条件は益々過酷になっており、例えば、ステンレス鋼の湿式切削の場合、切削中に被削材成分が刃先に溶着したり、溶着した成分が離脱したりする。このような溶着と離脱の繰り返しにより、硬質皮膜の剥離やチップングが発生し、工具寿命が低下する。このような問題を解消するために、耐チップング性及び皮膜密着性に優れた硬質皮膜、及びかかる硬質皮膜を有する切削工具又は金型等の硬質皮膜被覆部材が望まれている。

[0003] 特開2002-273607号は、原料ガスとしてAlCl₃ガス及びNH₃ガスを用い、WC基超硬合金基体の表面に、700～980℃の温度で熱CVD法により窒化アルミニウム皮膜を形成した被覆切削工具を開示している。しかし、特開2002-273607号の被覆切削工具の窒化アルミニウム皮膜は、AlCl₃ガス、NH₃ガス、N₂ガス及びH₂ガスを予め混合した単一組成の原料ガスをCVD炉内に供給することにより形成されている。原料ガス中のAlCl₃ガスとNH₃ガスは非常に反応性が高く、被覆物に到達する前に反応が進むので、得られる窒化アルミニウム皮膜は、(100)面のX線回折ピーク値Ia(100)と(002)面のX線回折ピーク値Ia(002)との比Ia(002)/Ia(100)が3程度の粗大結晶粒組織を有する。そのため、特開2002-273607号の窒化アルミニウム皮膜を有する硬質皮膜は耐チップング性及び皮膜密着性が低く、短寿命であることが分った。

[0004] 特開2005-297142号は、最外層として熱CVD法により窒化アルミニウム皮膜

又は炭窒化アルミニウム皮膜を形成した硬質皮膜被覆工具を開示している。しかし、特開2005-297142号の硬質皮膜被覆工具の窒化アルミニウム皮膜は、HClガスを必須に含む単一組成の原料ガスをCVD炉内に供給して形成されているので、粒状結晶組織を有する。そのため、かかる窒化アルミニウム皮膜を有する硬質皮膜は耐チップング性及び皮膜密着性が低く、短寿命であることが分った。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 従って、本発明の目的は、優れた耐チップング性及び皮膜密着性を有する長寿命の硬質皮膜、硬質皮膜被覆工具及びそれらの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明の硬質皮膜は、fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層と、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層とを有する硬質皮膜であって、前記上層は柱状結晶組織を有し、前記柱状結晶の平均横断面径が $0.05\sim0.6\mu\text{m}$ であり、前記上層における(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_a(002)$ との比が、 $I_a(002)/I_a(100)\geq 6$ の関係を満たすことを特徴とする。
- [0007] 本発明の硬質皮膜は、X線回折角 2θ が $36\sim39^\circ$ の範囲における前記下層の(111)面及び前記上層の(101)面のX線回折ピークを合わせたX線回折ピーク値 $I_t(111)I_a(101)$ と、前記 $I_a(100)$ との比が、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100)\geq 1.5$ の関係を満たすのが好ましい。かかる構成により、硬質皮膜の層間の密着性がさらに向上する。
- [0008] 本発明の硬質皮膜は、前記X線回折ピーク値 $I_t(111)I_a(101)$ と、前記下層の(200)面のX線回折ピーク値 $I_t(200)$ との比が、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200)\geq 1.5$ の関係を満たすのが好ましい。かかる構成により、硬質皮膜の層間の密着性がさらに向上する。
- [0009] 本発明の硬質皮膜は、前記下層と前記上層との界面で格子縞の30%以上が

連続しているのが好ましい。かかる構成により、硬質皮膜の層間の密着性がさらに向上する。

[0010] 本発明の硬質皮膜被覆工具は、基体に、上記硬質皮膜を形成してなることを特徴とする。上記硬質皮膜は、耐チップング性及び皮膜密着性に優れ、工具が長寿命化する。

[0011] 上記硬質皮膜を化学蒸着法により製造する本発明の方法は、(1) 前記下層を形成する第一の原料ガスとして、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_1 と、 N_2 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_1 とを使用し、(2) 前記上層を形成する第二の原料ガスとして、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_2 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_2 とを使用することを特徴とする。

[0012] 上記硬質皮膜被覆工具を化学蒸着法により製造する本発明の方法は、(1) 基体を載置した化学蒸着装置に、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_1 と、 N_2 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_1 とからなる第一の原料ガスを供給することにより、前記下層を形成し、次いで、(2) AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_2 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_2 とからなる第二の原料ガスを供給することにより、前記上層を形成することを特徴とする。

[0013] 前記第一の原料ガスが、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.02～0.31体積%の TiCl_4 ガス、0.15～0.8体積%の AlCl_3 ガス、3～40体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_1 と、0.4～1.9体積%の NH_3 ガス、2～26体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_1 とからなるとともに、前記混合ガス A_1 の H_2 ガスと前記混合ガス B_1 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_1)/\text{H}_2(B_1)$ を1～5とし、

前記第二の原料ガスが、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.5～1.4体積%の AlCl_3 ガス、10.6～30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_2 と、0.6～0.95体積%の NH_3 ガス、10.6～30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_2 とからなるとともに

、前記混合ガス A_2 の H_2 ガスと前記混合ガス B_2 の H_2 ガスとの体積比 $H_2(A_2)/H_2(B_2)$ を0.3～3とするのが好ましい。

[0014] 本発明の方法では、回転軸0を中心として回転する第一及び第二のパイプを具備する化学蒸着装置を使用し、前記第一のパイプは第一のノズルを有し、前記第二のパイプは第二のノズルを有し、前記第一のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_1 を前記第二のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_2 より長くし、前記第一のノズルから前記混合ガス A_1 、 A_2 を順次噴出するとともに、前記第二のノズルから前記混合ガス B_1 、 B_2 を順次噴出しても良いし、前記第一のノズルから前記混合ガス B_1 、 B_2 を順次噴出するとともに、前記第二のノズルから前記混合ガス A_1 、 A_2 を順次噴出しても良い。

[0015] 前記距離 H_1 と前記距離 H_2 との比(H_1/H_2)を1.5～3の範囲内にするのが好ましい。

[0016] 前記下層を形成する際に、3～6 kPaの成膜圧力及び750～900℃の成膜温度を使用し、前記上層を形成する際に、3～5 kPaの成膜圧力及び750～850℃の成膜温度を使用するのが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の硬質皮膜は、fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層と、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層とを有し、前記上層は柱状結晶組織を有し、前記柱状結晶の平均横断面径が0.05～0.6 μm であり、前記上層における(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_a(002)$ との比が、 $I_a(002)/I_a(100) \geq 6$ の関係を満たすので、例えばかかる硬質皮膜を被覆した工具を用いた切削加工では、被削材の溶着によるチッピングや硬質皮膜の剥離が抑制され、もって顕著に優れた耐チッピング性及び皮膜密着性を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1(a)]実施例1の硬質皮膜被覆工具の断面を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真(倍率10,000倍)である。

[図1(b)]実施例1の硬質皮膜被覆工具の断面を示す走査型電子顕微鏡(SEM)

写真（倍率20,000倍）である。

[図2]実施例1の硬質皮膜被覆工具の断面を示す透過型電子顕微鏡（TEM）写真（倍率12,000倍）である。

[図3]図2のA部を拡大して示すTEM写真（倍率200,000倍）である。

[図4]図3のB部を拡大して示すTEM写真（倍率1,000,000倍）である。

[図5]実施例1の窒化チタンアルミニウム皮膜（図4の分析点1）のナノビーム回折（NAD）の結果を示す図である。

[図6]実施例1の窒化チタンアルミニウム皮膜（図4の分析点2）のナノビーム回折（NAD）の結果を示す図である。

[図7]実施例1の窒化アルミニウム皮膜（図4の分析点3）のナノビーム回折（NAD）の結果を示す図である。

[図8]実施例1の窒化アルミニウム皮膜（図4の分析点4）のナノビーム回折（NAD）の結果を示す図である。

[図9(a)]図4の分析点1から分析点4の周辺を拡大して示すTEM写真（倍率4,000,000倍）である。

[図9(b)]図9(a)の模式図である。

[図10]実施例1の硬質皮膜（窒化チタンアルミニウム皮膜及び窒化アルミニウム皮膜）のX線回折パターンを示すグラフである。

[図11(a)]ミーリング用インサートを示す概略平面図である。

[図11(b)]図11(a)のミーリング用インサートの側面図である。

[図12(a)]物性評価用インサートを示す概略平面図である。

[図12(b)]図12(a)の物性評価用インサートの側面図である。

[図13]ミーリング用インサートを装着する刃先交換式回転工具を示す概略図である。

[図14]本発明の硬質皮膜を形成する化学蒸着装置（CVD炉）の一例を示す模式図である。

[図15(a)]第一のパイプ集合体の一例を示す横断面図である。

[図15(b)]第二のパイプ集合体の一例を示す横断面図である。

[図15(c)]第三のパイプ集合体の一例を示す横断面図である。

[図16]従来の硬質皮膜を形成する化学蒸着装置（CVD炉）を示す模式図である。

[図17]図16のCVD炉に用いるパイプを示す横断面図である。

[0019] [1] 硬質皮膜被覆工具

本発明の硬質皮膜被覆工具は、基体に、fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層と、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層とを有する硬質皮膜を形成したもので、上層は柱状結晶組織を有し、前記柱状結晶の平均横断面径が $0.05\sim0.6\mu\text{m}$ であり、上層における(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_a(002)$ との比が、 $I_a(002)/I_a(100)\geq 6$ の関係を満たす。

[0020] (A) 基体

基体は化学蒸着法を適用できる高耐熱性の材質である必要があり、例えばWC基超硬合金、サーメット、高速度鋼、工具鋼、立方晶窒化ホウ素を主成分とする窒化ホウ素焼結体（cBN）、又はサイアロンのようなセラミックス等が挙げられる。強度、硬度、耐摩耗性、靱性及び熱安定性の観点から、WC基超硬合金、サーメット、cBN又はセラミックスが好ましい。前記基体の焼結したままの表面（未加工面）にも本発明の硬質皮膜を形成できるが、寸法精度を高めるために加工面（研磨加工面又は刃先処理加工面等）に本発明の硬質皮膜を形成するのが好ましい。

[0021] (B) 硬質皮膜

(1) 下層：窒化チタンアルミニウム皮膜

(a) 組成

下層の窒化チタンアルミニウム皮膜はTi、Al及びNを必須成分とする。窒化チタンアルミニウム皮膜の必須成分組成は、Ti、Al及びNの合計量を100原子%として、4～22原子%のTi、48～23原子%のAl、及び48～55原子%のNであるのが好ましい。上記組成範囲内では、上層のhcp構造の窒化アルミニウム皮膜との密着性が良い。より好ましい必須成分組成は8～18原子%のTi、42～29

原子%のAl、及び50～53原子%のNである。Nの30原子%以下をC又はBで置換しても良い。窒化チタンアルミニウム皮膜は、不可避免の不純物としてClを含有しても良いが、Cl含有量は1.5原子%以下が好ましく、0.8原子%以下がより好ましい。窒化チタンアルミニウム皮膜の組成はEPMAにより測定することができる。

[0022] (b) 結晶構造

下層の窒化チタンアルミニウム皮膜の結晶構造は、fcc構造を主構造（主体）とする。「fcc構造を主構造とする」とは、X線回折において窒化チタンアルミニウムのfcc構造の回折面の回折ピークが最強になることを言い、副構造として他の構造（hcp構造等）が存在していても良い。fcc構造が主構造であると、上層のhcp構造の窒化アルミニウム皮膜との密着性が良く、切削工具等として長寿命化する。高性能化の観点から、下層の窒化チタンアルミニウム皮膜は、X線回折法により解析したときに、fccの単一構造からなるのが好ましい。

[0023] (c) 組織

下層の窒化チタンアルミニウム皮膜の組織は特に限定されず、粒状結晶組織でも良いが、柱状結晶組織が好ましい。中でも、fcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織であるのが好ましい。以下、fcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織を有する窒化チタンアルミニウム皮膜について、さらに詳細に説明する。

[0024] (i) fcc構造の高Al含有TiAlN、及びfcc構造の網目状高Ti含有TiAlN

(i-1) 高Al含有TiAlNの組成

高Al含有TiAlNは、一般式： $(\text{Ti}_{x_1}\text{Al}_{y_1})\text{N}$ （ただし、 x_1 及び y_1 はそれぞれ原子比で $x_1=0.005\sim0.1$ 、及び $y_1=0.995\sim0.9$ を満たす数字である。）で表される組成を有する。Tiの割合 x_1 が0.005未満ではAl含有量が過多になり、hcp構造が析出するために硬度が低下し、高温での耐摩耗性に劣る。 x_1 が0.1超では窒化チタンアルミニウム皮膜が微細な粒状結晶組織になり、耐酸化性が低下する

。高性能化の観点から、 $(\text{Ti}_{x_1}\text{Al}_{y_1})$ とNとの原子比は $0.3/0.7 \sim 0.7/0.3$ が好ましく、 $0.4/0.6 \sim 0.6/0.4$ がより好ましい。

[0025] (i-2) 高Ti含有TiAlNの組成

高Ti含有TiAlNは、一般式： $(\text{Ti}_{x_2}\text{Al}_{y_2})\text{N}$ （ただし、 x_2 及び y_2 はそれぞれ原子比で $x_2=0.5 \sim 0.9$ 、及び $y_2=0.5 \sim 0.1$ を満たす数字である。）で表される組成を有する。Tiの割合 x_2 が 0.5 未満ではAl含有量が過多になり、hcp構造が析出するために硬度が低下し、耐摩耗性が低下する。 x_2 が 0.9 超では、Al含有量が過少になり、耐酸化性が大きく低下する。高性能化の観点から、 $(\text{Ti}_{x_2}\text{Al}_{y_2})$ とNとの原子比は $0.3/0.7 \sim 0.7/0.3$ が好ましく、 $0.4/0.6 \sim 0.6/0.4$ がより好ましい。

[0026] 高Al含有TiAlN及び高Ti含有TiAlNの組成は後述するEDSの測定結果に基づき求めることができる。

[0027] (i-3) 構造

図9(a) から明らかなように、fcc構造からなる高Al含有TiAlN（薄い灰色の部分）Cは、fcc構造からなる網目状高Ti含有TiAlN（濃い灰色又は黒色の部分）Dに囲まれている。図9(a) において、高Al含有TiAlNと高Ti含有TiAlNの濃度差が少ない箇所が部分的に観察されるが、高Al含有TiAlNの少なくとも50%が周りの高Ti含有TiAlNに接触していれば、実用に供されたときに、本発明の硬質皮膜が高温になってもfcc構造からhcp構造への相変態が抑制され、もって従来のTiAlN皮膜に比べて優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮できるので好ましい。ここで、「高Al含有TiAlNが網目状高Ti含有TiAlNに囲まれている」とは、高Al含有TiAlNの少なくとも50%が周りの網目状高Ti含有TiAlNに接触していることを意味する。高Al含有TiAlNの少なくとも60%が周りの網目状高Ti含有TiAlNに接触しているのがさらに好ましい。なお、「網目状」とは、顕微鏡写真で観察したときに高Ti含有TiAlNが網目状に分布していることを意味する。

[0028] (d) 膜厚

下層の窒化チタンアルミニウム皮膜の膜厚は $2 \sim 15 \mu\text{m}$ にするのが好ましく

、3～10 μm にするのがさらに好ましい。膜厚が2 μm 未満では皮膜の効果が十分に得られず、膜厚が15 μm を超えると皮膜が厚くなり過ぎて皮膜内部にクラックが発生するおそれがある。窒化チタンアルミニウム皮膜の膜厚は成膜時間により適宜制御することができる。なお、皮膜は完全に平坦ではないので、単に「膜厚」と呼ぶ場合でも「平均厚さ」を意味する。

[0029] (2) 上層：窒化アルミニウム皮膜

(a) 組成

上層の窒化アルミニウム皮膜はAl及びNを必須成分とする。窒化アルミニウム皮膜の必須成分組成は、Al及びNの合計量を100原子%として、45～54原子%のAl、及び55～46原子%のNであるのが好ましい。上記組成範囲内では、下層のfcc構造の窒化チタンアルミニウム皮膜との密着性が良い。より好ましい必須成分組成は46～53原子%のAl、及び54～47原子%のNである。Nの30原子%以下をC又はBで置換しても良い。窒化アルミニウム皮膜は、不可避免的不純物としてClを含有しても良いが、Cl含有量は0.5原子%以下が好ましく、0.2原子%以下がより好ましい。窒化アルミニウム皮膜の組成はEPMAにより測定することができる。

[0030] (b) 結晶構造

上層の窒化アルミニウム皮膜の結晶構造はhcp構造である。「hcp構造である」とは、X線回折においてhcp構造の窒化アルミニウムの回折面の回折ピークのみが観察されることを言う。hcp構造の窒化アルミニウム皮膜は、潤滑性に優れ、被削材成分との耐溶着性が高い。窒化アルミニウム皮膜がhcp構造でないと、例えば切削加工中に被削材成分が工具刃先に溶着したり、溶着した成分が離脱したりする。このような溶着と離脱の繰り返しにより、硬質皮膜の剥離やチッピングが発生し、工具寿命が低下する。

[0031] (c) 組織

図1(a) 及び図1(b) に示すように、上層の窒化アルミニウム皮膜は、膜厚方向に成長した柱状結晶組織を有する。柱状結晶の平均横断面径は0.05～0.6 μm である。窒化アルミニウム皮膜が柱状結晶組織を有していないと、例えば

高温での切削加工の際に、硬質皮膜中にクラックが発生しやすく、耐チップング性が低下する。平均横断面径が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、結晶粒界の割合が過度に高くなる。このような窒化アルミニウム皮膜を有する切削工具で切削加工を行うと、昇温した工具刃先部では結晶粒界が酸素侵入経路となって、酸化が顕著に促進され、硬質皮膜の内部にクラックが発生し、耐チップング性が大きく低下する。平均横断面径が $0.6\mu\text{m}$ より大きいと結晶粒内にクラックが発生しやすくなり、耐チップング性が低下する。柱状結晶の平均横断面径の下限は $0.1\mu\text{m}$ であるのが好ましい。柱状結晶の平均横断面径の上限は $0.5\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.45\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。

[0032] 窒化アルミニウム皮膜の柱状結晶の「平均横断面径」は、膜厚方向に成長した窒化アルミニウム皮膜の柱状結晶組織を、基体表面に垂直な断面において観察したときの、柱状結晶の断面の平均径を意味する。具体的には、前記「平均横断面径」は、図1(b)のSEM写真における窒化アルミニウム皮膜の膜厚方向に成長した柱状結晶組織の中間位置に引いた直線L1が横切る各柱状結晶粒の幅を測定し、得られた測定値を算術平均することにより求めた。

[0033] (d) 膜厚

窒化アルミニウム皮膜の膜厚は $0.2\sim 10\mu\text{m}$ にするのが好ましく、 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ にするのがより好ましい。膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 未満では皮膜の効果が十分に得られず、膜厚が $10\mu\text{m}$ を超えると皮膜が厚くなり過ぎて皮膜内部にクラックが発生するおそれがある。窒化アルミニウム皮膜の膜厚は成膜時間により適宜制御することができる。

[0034] (e) X線回折ピーク値

上層の窒化アルミニウム皮膜における(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_a(002)$ との比は、 $I_a(002)/I_a(100) \geq 6$ の関係を満たす。 $I_a(002)$ が $I_a(100)$ の6倍以上であると、窒化アルミニウム皮膜の結晶組織は(002)面に強く配向しており、C軸方向に成長した平均横断面径の小さい柱状結晶粒の多結晶体となる。このため本発明の窒化アルミニウム皮膜を有する硬質皮膜被覆部材（切削工具又は金型等）は、耐チップング性に優れ、

従来よりも長寿命になる。窒化アルミニウム皮膜の結晶構造の同定及びX線回折ピーク値の測定は、後述のX線回折装置及びX線回折条件を使用して行った。Ia(100)とIa(002)との比は、 $Ia(002)/Ia(100)=6\sim80$ の関係を満たすのが好ましく、 $Ia(002)/Ia(100)=13\sim70$ の関係を満たすのがさらに好ましい。

[0035] (f) 下層との関係

(i) 下層と上層との界面構造

下層と上層との界面で格子縞の30%以上が連続しているのが好ましい。格子縞は、TEMにより多結晶体を高倍率で観察したときに見られる縞模様である。隣接する層の結晶方位がともにTEMの入射ビームと平行な時にのみ、両者の結晶の格子像が同時に観察される。下層及び上層の格子縞が連続しているということは、上層が下層の上にエピタキシャル成長していることを意味する。本発明では、下層と上層の界面において格子縞の30%以上が連続している場合、格子縞が連続していると言う。

[0036] 一般的に、窒化チタンアルミニウム皮膜と窒化アルミニウム皮膜は結晶構造が異なることから、界面で格子縞が連続せず、十分な密着性は得られない。しかし本発明では、下層は図5及び図6に例示するように、少なくともfcc構造を主体とした窒化チタンアルミニウム皮膜である。上層は図7及び図8に例示するようにhcp構造の柱状結晶を有する窒化アルミニウム皮膜であって、柱状結晶の平均横断面径が $0.05\sim0.6\mu\text{m}$ である。下層と上層との密着性が高くなるメカニズムは十分に解析されていないが、fcc構造を主体とした窒化チタンアルミニウム皮膜の上に、 $0.05\sim0.6\mu\text{m}$ と小さい平均横断面径の柱状結晶を有するhcp構造の窒化アルミニウム皮膜を形成することにより、図9(a)に示すように、下層の窒化チタンアルミニウム皮膜と上層の窒化アルミニウム皮膜との格子縞は30%以上が連続し、高い密着性が得られると考えられる。かかるhcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層は、高い耐溶着性を有するとともに、下層との密着性が良く、もって長寿命の硬質皮膜になり、切削工具としては優れた工具寿命が得られる。

[0037] 本発明の硬質皮膜では、下層と上層との界面での格子縞が連続する比率が

高いほど、耐剥離性が高くなる傾向が認められた。従って、より高い皮膜性能を有するには、下層と上層との界面で格子縞が50%以上連続しているのがさらに好ましく、70%以上連続しているのが特に好ましい。

[0038] (ii) 下層と上層のX線回折ピーク値

X線回折角 2θ が $36\sim 39^\circ$ の範囲における下層の(111)面及び上層の(101)面のX線回折ピークを合わせたX線回折ピーク合成値 $I_t(111)I_a(101)$ と、上層の(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ との比は、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) \geq 1.5$ の関係を満たすのが好ましい。 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) \geq 1.5$ の関係を満たすと、上層の(101)面の強度が十分に高くなる。fcc構造である窒化チタンアルミニウム皮膜の(111)面と、hcp構造である窒化アルミニウム皮膜の(101)面とは、格子定数が近く、回折角 2θ が $36\sim 39^\circ$ の範囲においてX線回折ピークが重なっている。そのため、下層の(111)面と上層の(101)面のX線回折ピークとを合わせた合成値 $I_t(111)I_a(101)$ が高いと、下層の(111)面と上層の(101)面との格子縞の連続性が高くなり、高い密着性が得られる。 $I_t(111)I_a(101)$ と $I_a(100)$ との比は、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) = 1.5\sim 40$ の関係を満たすのがさらに好ましく、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) = 10.5\sim 30$ の関係を満たすのが特に好ましい。

[0039] 前述したX線回折ピーク合成値 $I_t(111)I_a(101)$ と、下層の(200)面のX線回折ピーク値 $I_t(200)$ との比は、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200) \geq 1.5$ の関係を満たすのが好ましい。X線回折ピーク合成値 $I_t(111)I_a(101)$ が下層の(200)面のX線回折ピーク値より1.5倍以上高いと、下層は(111)面に配向しており、上層の(101)面との格子縞の連続性が高くなり、高い密着性が得られる。 $I_t(111)I_a(101)$ と $I_t(200)$ との比は、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200) = 1.5\sim 40$ の関係を満たすのがさらに好ましく、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200) = 4\sim 30$ の関係を満たすのが特に好ましい。

[0040] (3) 下地層

特に限定されないが、長寿命化の観点から、基体と下層との間に下地層として、TiN皮膜、Ti(CN)皮膜又はTiZr(CN)皮膜を化学蒸着法により設けるのが

好ましく、TiN皮膜を化学蒸着法により設けるのがさらに好ましい。下地層の膜厚は0.05～0.1 μm 程度であるのが好ましい。

[0041] (4) 上部層

特に限定されないが、上記上層の上に上部層として、Ti、Al、Cr、B及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素と、C、N及びOからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素とを必須とする単層又は多層の硬質皮膜を化学蒸着法により設けても良い。上部層としては、例えばTiC、CrC、SiC、VC、ZrC、TiN、TiAlN、CrN、 Si_3N_4 、VN、ZrN、Ti(CN)、(TiSi)N、(TiB)N、TiZrN、TiAl(CN)、TiSi(CN)、TiCr(CN)、TiZr(CN)、Ti(CNO)、TiAl(CNO)、Ti(CO)及びTiB₂等の単層又は積層（例えば2～50層）の皮膜が挙げられる。

[0042] [2] 化学蒸着装置

本発明の下層及び上層、及び下地層及び上部層は、熱化学蒸着装置又はプラズマ支援化学蒸着装置等の化学蒸着装置（CVD炉）を用いた化学蒸着法により形成することができる。図14に示すように、化学蒸着装置（CVD炉）1は、チャンバー2と、チャンバー2の壁内に設けられたヒータ3と、チャンバー2内で回転する複数の棚（治具）4、4と、棚4、4を覆う反応容器5と、棚4、4の中央開口部4aを垂直に貫通する第一及び第二のパイプ11、12と、各パイプ11、12に設けられた複数のノズル11a、11a、12a、12aとを具備する。多数のインサート基体20が載置された棚4、4は、チャンバー2内で回転する。第一のパイプ11と第二のパイプ12は、一体的に回転し得るようにチャンバー2の底部を貫通し、回転自在に外部の配管（図示せず）に接続されている。チャンバー2の底部には、キャリアガス及び未反応ガスを排出するためのパイプ13を有する。

[0043] [3] 製造方法

本発明の下層及び上層、及び下地層及び上部層を、熱化学蒸着法を用いる場合を例にとって、以下詳細に説明するが、勿論本発明はそれに限定されず、他の化学蒸着法にも適用できる。

[0044] (A) 下地層の形成

下地層としてTiN皮膜を用いる場合、基体をセットしたCVD炉内にH₂ガス、N₂

ガス及び／又はArガスを流し、成膜温度まで昇温した後、 TiCl_4 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる原料ガスをCVD炉内に流し、下地層のTiN皮膜を形成する。

下地層としてTi(CN)皮膜を用いる場合、基体をセットしたCVD炉内に H_2 ガス、 N_2 ガス及び／又はArガスを流し、成膜温度まで昇温した後、 TiCl_4 ガス、 CH_4 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 CH_3CN ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる原料ガスをCVD炉内に流し、下地層のTi(CN)皮膜を形成する。

下地層としてTiZr(CN)皮膜を用いる場合、基体をセットしたCVD炉内に H_2 ガス、 N_2 ガス及び／又はArガスを流し、成膜温度まで昇温した後、 TiCl_4 ガス、 C_2H_4 ガス、 N_2 ガス、 H_2 ガス及び ZrCl_4 ガス、又は TiCl_4 ガス、 ZrCl_4 ガス、 CH_3CN ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる原料ガスをCVD炉内に流し、下地層のTiZr(CN)皮膜を形成する。

[0045] (B) 下層（窒化チタンアルミニウム皮膜）の形成

(1) 第一の原料ガス

fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜を形成するために、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_1 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_1 とからなる第一の原料ガスを使用する。 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積%として、混合ガス A_1 の組成は0.02～0.31体積%の TiCl_4 ガス、0.15～0.8体積%の AlCl_3 ガス、3～40体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなり、混合ガス B_1 の組成は0.4～1.9体積%の NH_3 ガス、2～26体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなるとともに、混合ガス A_1 の H_2 ガスと混合ガス B_1 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_1)/\text{H}_2(B_1)$ を1～5とするのが好ましい。混合ガス A_1 、 B_1 において、キャリアガスである H_2 ガスの一部をArガスで代替しても良い。

混合ガス A_1 の組成は0.02～0.31体積%の TiCl_4 ガス、0.15～0.8体積%の AlCl_3 ガス、4.9～21.8体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなり、混合ガス B_1 の組成は0.7～1.9体積%の NH_3 ガス、3～16.5体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなるとともに、体積比 $\text{H}_2(A_1)/\text{H}_2(B_1)$ を1.0～4.8とするのがより好ましい。

混合ガス A_1 の組成は0.1～0.2体積%の TiCl_4 ガス、0.3～0.5体積%の AlCl_3 ガス

、4.9～21.8体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなり、混合ガス B_1 の組成は0.8～1.3体積%の NH_3 ガス、3～16.5体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなるとともに、体積比 $H_2(A_1)/H_2(B_1)$ を1.1～4.6とするのがさらに好ましい。

[0046] (a) 混合ガス A_1

$TiCl_4$ ガスが0.02～0.31体積%の範囲にあると、例えば後述の図14のCVD炉1を使用して成膜温度750～830℃で成膜した場合に得られる窒化チタンアルミニウム皮膜は耐チップング性に優れ、fcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織を有する。 $TiCl_4$ ガスが0.02体積%未満であると混合ガス A_1 中のAl量が過多になり、hcp構造が析出して、窒化チタンアルミニウム皮膜の硬さが低下する。一方、 $TiCl_4$ ガスが0.31体積%を超えると、窒化チタンアルミニウム皮膜は前記柱状結晶組織を有さない。

[0047] $AlCl_3$ ガスが0.15～0.8体積%の範囲にあると、窒化チタンアルミニウム皮膜のAl含有量が適量であり、耐酸化性及び耐摩耗性が両立する。 $AlCl_3$ ガスが0.15体積%未満であると窒化チタンアルミニウム皮膜のAl含有量が過少になり、窒化チタンアルミニウム皮膜の耐酸化性が低下する。また $AlCl_3$ ガスが0.8体積%を超えると窒化チタンアルミニウム皮膜のAl含有量が過多になり、hcp構造が析出して耐摩耗性が低下する。

[0048] N_2 ガスが3体積%未満及び40体積%超のいずれでも、第一の原料ガスの反応速度が変わり、CVD炉内に載置された基体上に形成される窒化チタンアルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0049] (b) 混合ガス B_1

混合ガス B_1 において、 NH_3 ガスが0.4～1.9体積%の範囲にあると、例えば後述の図14のCVD炉1を使用して成膜温度750～830℃で成膜した場合に得られるfcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織を有する。 NH_3 ガスが0.4体積%未満及び1.9体積%超のいずれでも、反応速度が変わり、前記柱状結晶組織が得られない。

[0050] N_2 ガスが2体積%未満及び26体積%超のいずれでも、第一の原料ガスの反応速

度が変わり、CVD炉内に載置された基体上に形成される窒化チタンアルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0051] (c) 混合ガス A_1 及び B_1

混合ガス A_1 の H_2 ガスと混合ガス B_1 の H_2 ガスとの体積比 $H_2(A_1)/H_2(B_1)$ が1未満及び5超のいずれでも、第一の原料ガスの反応速度が変わり、CVD炉内に載置された基体上に形成される窒化チタンアルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0052] (2) 第一の原料ガスの導入方法

反応性の高い混合ガス A_1 及び B_1 の混合により第一の原料ガスの反応速度を制御し、混合ガス A_1 及び混合ガス B_1 をCVD炉1内に非接触の状態で送入するのが好ましい。このように、第一の原料ガス中の非常に反応性が高い $AlCl_3$ ガスと NH_3 ガスを非接触の状態で送入することにより、被覆物に到達する前の反応を抑えることができるので、結晶組織が粗大になり過ぎるのを防止できる。このために、後述の第二の原料ガスの導入方法と同様に、例えば図14及び図15(a)～図15(c)に示すように、回転軸からの距離が異なる第一及び第二のパイプのノズル11a及び12aから別々に混合ガス A_1 及び B_1 をCVD炉1内に吹き出すのが好ましい。

[0053] (3) 成膜温度

窒化チタンアルミニウム皮膜の成膜温度は750～900℃が好ましい。成膜温度が750℃未満では、窒化チタンアルミニウム皮膜の塩素含有量が多くなり、皮膜硬さが低下する。一方、成膜温度が900℃を超えると反応が促進されすぎて結晶粒が粗大化し、耐酸化性に劣る。窒化チタンアルミニウム皮膜の成膜温度は760～890℃がさらに好ましい。成膜温度は、図14に示すCVD炉1における反応容器5の近接位置に熱電対（図示省略）を設け、成膜中の炉体温度を測定することにより求めた。

[0054] 例えば後述の図14のCVD炉1を使用するとともに、成膜温度が750～830℃のときは、fcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織を有する窒化チタンアルミニウム皮膜が形成さ

れる。一方、成膜温度が830℃超900℃以下のときは、粒状結晶組織を有する窒化チタンアルミニウム皮膜が形成される。fcc構造の高Al含有TiAlNがfcc構造の網目状高Ti含有TiAlNに囲まれた組織を有する柱状結晶組織を形成する場合、成膜温度は760～820℃であるのがさらに好ましい。粒状結晶組織を有する窒化チタンアルミニウム皮膜を形成する場合、成膜温度は840～890℃がさらに好ましい。

[0055] (4) 成膜圧力

窒化チタンアルミニウム皮膜の成膜圧力は3～6 kPaが好ましい。成膜圧力が3 kPa未満であると窒化チタンアルミニウム皮膜の組成のばらつきが大きくなる。一方、成膜圧力が6 kPaを超えると窒化チタンアルミニウム皮膜は結晶粒が粗大化し、耐酸化性に劣る。窒化チタンアルミニウム皮膜のさらに好ましい成膜圧力は3～5 kPaである。

[0056] (C) 上層（窒化アルミニウム皮膜）の形成

(1) 第二の原料ガス

窒化アルミニウム皮膜を形成する第二の原料ガスとして、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_2 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_2 とを使用する。 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積％として、混合ガス A_2 の組成は、0.5～1.4体積％の AlCl_3 ガス、10.6～30.6体積％の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなり、混合ガス B_2 の組成は0.6～0.95体積％の NH_3 ガス、10.6～30.6体積％の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなるとともに、混合ガス A_2 の H_2 ガスと混合ガス B_2 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(\text{A}_2)/\text{H}_2(\text{B}_2)$ を0.3～3とするのが好ましい。混合ガス A_2 、 B_2 において、キャリアガスである H_2 ガスの一部をArガスで代替しても良い。

混合ガス A_2 の組成は、0.6～1.3体積％の AlCl_3 ガス、10.8～30.0体積％の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなり、混合ガス B_2 の組成は0.7～0.95体積％の NH_3 ガス、10.8～30.0体積％の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなるとともに、混合ガス A_2 の H_2 ガスと混合ガス B_2 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(\text{A}_2)/\text{H}_2(\text{B}_2)$ を0.3～3.0とするのがさらに好ましい。

[0057] (a) 混合ガスA₂

AlCl₃ガスが0.5体積%未満であると、反応速度が遅くなる。一方、AlCl₃ガスが1.4体積%を超えると、AlN結晶粒が粗大化する。

[0058] N₂ガスが10.6体積%未満及び30.6体積%超のいずれでも、第二の原料ガスの反応速度が変わり、下層上に形成される窒化アルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0059] (b) 混合ガスB₂

NH₃ガスが0.6体積%未満及び0.95体積%超のいずれでも、第二の原料ガスの反応速度が変わり、本発明の上層の特徴的なマイクロ組織（柱状結晶組織）が得られない。

[0060] N₂ガスが10.6体積%未満及び30.6体積%超のいずれでも、第二の原料ガスの反応速度が変わり、下層上に形成される窒化アルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0061] (c) 混合ガスA₂及びB₂

混合ガスA₂のH₂ガスと混合ガスB₂のH₂ガスとの体積比H₂(A₂)/H₂(B₂)が0.3未満及び3超のいずれでも、第二の原料ガスの反応速度が変わり、下層上に形成される窒化アルミニウム皮膜の膜厚分布が悪くなる。

[0062] (2) 第二の原料ガスの導入方法

反応性の高い混合ガスA₂及びB₂の混合により第二の原料ガスの反応速度を制御し、混合ガスA₂及び混合ガスB₂をCVD炉1内に非接触の状態で送入するのが好ましい。このように、第二の原料ガス中の非常に反応性が高いAlCl₃ガスとNH₃ガスを非接触の状態で送入することにより、被覆物に到達する前の反応を抑えることができる。もって平均横断面径0.05～0.6 μmの柱状結晶組織を有する窒化アルミニウム皮膜を形成することができる。AlCl₃ガス及びNH₃ガスを混合した状態でCVD炉内に挿入すると、窒化アルミニウム皮膜が粒状組織となり、耐チップング性が低下する。また第二の原料ガス中のAlCl₃及び／又はNH₃の含有量が多いと、反応が過度に促進され、窒化アルミニウム皮膜の(002)面の配向が弱くなるため、耐チップング性が低下する。

- [0063] 混合ガス A_2 及び混合ガス B_2 をCVD炉1内に非接触の状態を導入するためには、例えば図14及び図15(a)に示すように、合計3本のパイプ11, 11, 12を固定したパイプ集合体30を具備するCVD炉1を用いる。
- [0064] 各ノズルから噴出する混合ガス A_2 , B_2 の流れを阻害せずに混合ガス A_2 及び混合ガス B_2 を別々にCVD炉1内に導入する必要がある。そのためには、図15(a)～図15(c)に例示するように、混合ガス A_2 , B_2 を噴出する第一及び第二のノズル11a, 12aの一方を中心側に配置し、他方を外周側に配置し、第一及び第二のノズル11a, 12aから別々に混合ガス A_2 及び B_2 を吹き出す必要がある。
- [0065] 上記の柱状結晶組織を得るために、混合ガス A_2 , B_2 を導入するノズル11a, 12aは2～4 rpmの速度で回転するのが好ましい。第一及び第二のノズル11a, 12aの回転方向は限定的でない。
- [0066] 図15(a)～図15(c)は混合ガス A_2 , B_2 を噴き出すノズル構造の好ましい例を示す。パイプ集合体30, 40, 50の各回転軸0に関して、第一のノズル11aは外周側に位置し、第二のノズル12aは中心側に位置する。上記の柱状結晶組織を得るために、混合ガス B_2 を噴出するノズルの噴出口と被覆物までの距離を、混合ガス A_2 を噴出するノズルの噴出口と被覆物までの距離より短くするのが好ましい。混合ガス A_2 中の $TiCl_4$ ガス及び $AlCl_3$ ガスは、混合ガス B_2 中の NH_3 ガスと非常に反応性が高く、CVD炉内に導入されると急激に反応する。反応速度が高いと、被覆物に到達する前から反応が起こりやすい。これに対して、混合ガス A_2 及び B_2 を噴出するノズル口が回転軸から等距離にあると($H_1=H_2$)、混合ガス A_2 及び B_2 が被覆物に到達するまでに両者の反応が顕著に起こり、窒化アルミニウム皮膜の結晶粒が粗大化して皮膜性能が低下する。また上記とは逆に、混合ガス A_2 用ノズルの噴出口と被覆物との距離を、混合ガス B_2 用ノズルの噴出口と被覆物との距離より短くしても良い。
- [0067] 上記の柱状結晶組織を得るために、第一のノズル11aの噴出口と回転軸0との距離 H_1 と第二のノズル12aの噴出口と回転軸0との距離 H_2 との比(H_1/H_2)は1.5～3の範囲内であるのが好ましい。
- [0068] (a) 第一のパイプ集合体

図15(a) は混合ガス A_2 及び B_2 をCVD炉1内に非接触の状態を導入する第一のパイプ集合体30の一例を示す。このパイプ集合体30は2本の第一のパイプ11, 11及び1本の第二のパイプ12からなり、第一及び第二のパイプ11, 11, 12の両端部は保持部材（図示省略）により一体的に固定されている。

[0069] 第一のパイプ11は半径 R_1 を有し、第二のパイプ12は半径 R_2 を有する。第一のパイプ11の中心軸 0_1 は、回転軸0を中心とした第一の直径 D_1 の円周 C_1 上に位置する。従って、2本の第一のパイプ11, 11は回転軸0から等距離である。第一のパイプ11, 11の中心軸 0_1 , 0_1 の回転軸0に対する中心角 θ_1 は $90\sim 180^\circ$ であるのが好ましい。また、第二のパイプ12の中心軸 0_2 は回転軸0と一致しており、第二のパイプ12の外周は、回転軸0を中心とした第二の直径 D_2 ($=2R_2$) の円周 C_2 と一致している。

[0070] 第一のパイプ11, 11のノズル（第一のノズル）11a, 11aは外方に正反対の方向（ 180° の方向）に向いている。図示の例では各第一のパイプ11は縦方向1列のノズル（第一のノズル）11aを有するが、これに限定されず、第一のノズル11aは複数列でも良い。また、第二のパイプ12は直径方向（ 180° の方向）に配置された縦方向2列のノズル（第二のノズル）12a, 12aを有する。勿論、第二のノズル12aは2列に限定されず、1列でも良い。第一の直径 D_1 が第二の直径 D_2 より大きいので [$D_1 \geq 2(R_1 + R_2)$]、パイプ集合体30が回転軸0を中心にして回転すると、第一のノズル11a, 11aは外周側に位置し、第二のノズル12a, 12aは内周側に位置する。

[0071] 第二のパイプ12が1列の第二のノズル12aを有し、かつ第一のパイプ11, 11の中心軸 0_1 , 0_1 の中心角 θ_1 が 180° 未満の場合、第二のノズル12aは第一のノズル11a, 11aから遠い方向（中心角 θ_1 の反対側）に向いているのが好ましい。この場合、第一のノズル11aの噴出方向と第二のノズル12aの噴出方向とは直交しているのが好ましい。

[0072] 第一のパイプ11, 11の中心軸 0_1 , 0_1 が第二のパイプ12の中心軸 0_2 と同一直線上にあり、かつ第二のパイプ12が2列の第二のノズル12a, 12aを有する場合、第一のノズル11a, 11aは正反対の方向（ 180° の方向）を向き、かつ第二のノ

ズル12aは第一のノズル11a, 11aと直交する方向で正反対の方向を向いている(90°の中心角である)のが好ましい。

[0073] (b) 第二のパイプ集合体

図15(b)は混合ガスA₂及び混合ガスB₂をCVD炉1内に非接触の状態で導入する第二のパイプ集合体40の一例を示す。このパイプ集合体40は1本の第一のパイプ11及び1本の第二のパイプ12からなり、第一及び第二のパイプ11, 12の両端部は保持部材(図示省略)により一体的に固定されている。第一のパイプ11は1列のノズル(第一のノズル)11aを有し、第二のパイプ12も縦方向1列のノズル(第二のノズル)12aを有する。

[0074] 第二のパイプ12の中心軸0₂はパイプ集合体40の回転軸0と一致しており、第一のパイプ11は第二のパイプ12に近接する位置に配置されている。第一のパイプ11は半径R₁を有し、第二のパイプ12は半径R₂を有する。第一のパイプ11の中心軸0₁は、回転軸0を中心とした第一の直径D₁の円周C₁上に位置し、第二のパイプ12の中心軸0₂は回転軸0と一致しており、その外周は回転軸0を中心とした第二の直径D₂(=2R₂)の円周C₂と一致している。第一の直径D₁が第二の直径D₂より大きいので[D₁≧2(R₁+R₂)]、パイプ集合体40が回転軸0を中心として回転すると、第一のノズル11aは外周側に位置し、第二のノズル12aは内周側に位置する。

[0075] 図示の例では第一のパイプ11の第一のノズル11aと第二のパイプ12の第二のノズル12aとは正反対の方向(180°の方向)を向いているが、勿論限定的でなく、第一のノズル11aと第二のノズル12aとの回転軸0に対する中心角θ₂は90°~180°の範囲内であれば良い。

[0076] (c) 第三のパイプ集合体

図15(c)は混合ガスA₂及び混合ガスB₂をCVD炉1内に非接触の状態で導入する第三のパイプ集合体50の一例を示す。このパイプ集合体50は4本の第一のパイプ11, 11, 11, 11及び1本の第二のパイプ12からなり、第一及び第二のパイプ11, 11, 11, 11, 12の両端部は保持部材(図示省略)により一体的に固定されている。各第一のパイプ11は縦方向1列の(第一のノズル)11aを有し、第

二のパイプ12は直交する直径方向（ 180° ）に配置された縦方向二対の列のノズル（第二のノズル）12a, 12a, 12a, 12aを有する。全ての第一のパイプ11, 11, 11, 11のノズル（第一のノズル）11a, 11a, 11a, 11aは外方を向いている。

[0077] 第一のパイプ11は半径 R_1 を有し、第二のパイプ12は半径 R_2 を有する。第一のパイプ11の中心軸 O_1 は、回転軸0を中心とした第一の直径 D_1 の円周 C_1 上に位置する。従って、4本の第一のパイプ11, 11, 11, 11は回転軸0から等距離である。また、第二のパイプ12の中心軸 O_2 は回転軸0と一致しており、その外周は回転軸0を中心とした第二の直径 D_2 （ $=2R_2$ ）の円周 C_2 と一致している。第一の直径 D_1 が第二の直径 D_2 より大きいので $[D_1 \geq 2(R_1 + R_2)]$ 、パイプ集合体50が回転軸0を中心として回転すると、第一のノズル11a, 11a, 11a, 11aは外周側に位置し、第二のノズル12a, 12a, 12a, 12aは内周側に位置する。図示の例では隣接する第一のパイプ11, 11の中心軸 O_1 , O_1 の回転軸0に対する中心角 θ_3 は 90° であるが、これに限定されず、 $60 \sim 120^\circ$ であれば良い。

[0078] (3) 成膜温度

窒化アルミニウム皮膜の成膜温度は $750 \sim 850^\circ\text{C}$ が好ましい。成膜温度が 750°C 未満では、窒化アルミニウム皮膜の塩素含有量が多くなり、皮膜硬さが低下する。一方、成膜温度が 850°C を超えると窒化アルミニウム皮膜の結晶粒が粗大化し、下層と上層との密着性や耐チップ性が低下する。窒化アルミニウム皮膜のさらに好ましい成膜温度は $770 \sim 830^\circ\text{C}$ である。

[0079] (4) 成膜圧力

窒化アルミニウム皮膜の成膜圧力は $3 \sim 5 \text{ kPa}$ が好ましい。成膜圧力が 3 kPa 未満であると均一な組織が得られない。一方、成膜圧力が 5 kPa を超えると窒化アルミニウム皮膜の結晶粒が粗大化し、下層と上層との密着性や耐チップ性が低下する。

[0080] (5) 原料ガスの連続供給

下層の窒化チタンアルミニウム皮膜を形成後、混合ガス A_1 に含まれる TiCl_4 ガスの含有量を徐々に又は段階的に減少させ、上層の窒化アルミニウム皮膜

を連続的に形成しても良い。混合ガスA₁中のTiCl₄ガスの含有量が0になったとき、上記混合ガスは上層用の混合ガスA₂となり、上層の窒化アルミニウム皮膜が形成される。TiCl₄ガスの含有量を徐々に又は段階的に減少させることにより、下層と上層の界面における格子縞の連続性を高めることができる。下層を形成後、混合ガスA₁中のTiCl₄ガスの含有量を毎分0.1～0.5体積%の割合で減少させるのが好ましい。混合ガスA₁に含まれるTiCl₄ガスの含有量を徐々に又は段階的に減少させるとともに、混合ガスA₁に含まれる他のガスや混合ガスB₁に含まれるガスの含有量を、形成する上層の窒化アルミニウム皮膜の組成に合わせて適宜変更して良い。

[0081] (D) 上部層の形成

特に限定されないが、公知の化学蒸着法により窒化アルミニウム皮膜の上に上部層を形成することができる。成膜温度は700～850℃が好ましい。上部層を形成するのに用いる原料ガスの例は下記の通りである。

1. TiC皮膜 TiCl₄ガス、CH₄ガス及びH₂ガス。
2. CrC皮膜 CrCl₃ガス、CH₄ガス及びH₂ガス。
3. SiC皮膜 SiCl₄ガス、CH₄ガス及びH₂ガス。
4. VC皮膜 VClガス、CH₄ガス及びH₂ガス。
5. ZrC皮膜 ZrCl₄ガス、CH₄ガス及びH₂ガス。
6. TiN皮膜 TiCl₄ガス、N₂ガス及びH₂ガス。
7. AlN皮膜 AlCl₃ガス、NH₄ガス及びH₂ガス。
8. CrN皮膜 CrCl₃ガス、NH₄ガス及びH₂ガス。
9. Si₃N₄皮膜 SiCl₄ガス、NH₄ガス及びH₂ガス。
10. VN皮膜 VCl₃ガス、NH₄ガス及びH₂ガス。
11. ZrN皮膜 ZrCl₄ガス、N₂ガス及びH₂ガス。
12. Ti(CN)皮膜 TiCl₄ガス、CH₄ガス、N₂ガス及びH₂ガス、又はTiCl₄ガス、CH₃CNガス、N₂ガス及びH₂ガス。
13. (TiSi)N皮膜 TiCl₄ガス、SiCl₄ガス、N₂ガス及びNH₃ガス。
14. (TiB)N皮膜 TiCl₄ガス、N₂ガス及びBCl₃ガス。

15. TiZr(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 ZrCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 ZrCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
16. TiAl(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
17. TiSi(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 SiCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 SiCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
18. TiCr(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 CrCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 CrCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
19. TiV(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 VCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 VCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
20. TiZr(CN)皮膜 TiCl_4 ガス、 ZrCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 ZrCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス及び H_2 ガス。
21. Ti(CNO)皮膜 TiCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス、 CO ガス及び H_2 ガス。
22. TiAl(CNO)皮膜 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス及び H_2 ガス、又は TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス、 CH_3CN ガス、 CO ガス及び H_2 ガス。
23. Ti(CO)皮膜 TiCl_4 ガス、 N_2 ガス、 CH_4 ガス、 CO ガス、 CO_2 ガス及び H_2 ガス。
24. TiB_2 皮膜 TiCl_4 ガス、 BCl_3 ガス、 H_2 ガス。

[0082] (E) 硬質皮膜被覆後の刃先処理

基体上に形成した本発明の硬質皮膜は、ブラシ、バフ又はブラスト等による処理により平滑化され、耐チップング性に優れた表面状態になる。特にアルミナ、ジルコニア、及びシリカ等のセラミックスの少なくとも一種の粉末を投射材として用い、湿式及び／又は乾式のブラスト法により硬質皮膜の刃先を処理すると、硬質皮膜の表面が平滑化されるとともに硬質皮膜の引張残留応力が低下し、耐チップング性が向上する。

[0083] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、勿論本発明はそれらに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、流量 (L/分) は1気圧及び25℃における毎分のLであり、また厚さは平均値である。

[0084] 実施例1

(1) 硬質皮膜の形成

(i) 下地層

図11(a) 及び図11(b) に概略的に示すWC基超硬合金 (11.5質量%のCo、2.0質量%のTaC、0.7質量%のCrC、残部WC及び不可避免の不純物からなる) 製のミールリング用インサート基体 (JDMT150508R-C7) と、図12(a) 及び図12(b) に概略的に示すWC基超硬合金 (7質量%のCo、0.6質量%のCrC、2.2質量%のZrC、3.3質量%のTaC、0.2質量%のNbC、残部WC及び不可避免の不純物からなる) 製の物性評価用インサート基体 (SNMN120408) とを図14に示すCVD炉1 (図15(a) に示す第一のパイプ集合体30を使用した。) 内にセットし、H₂ガスを流しながらCVD炉1内の温度を790℃に上昇させた。その後、790℃及び成膜圧力12 kPaで、83.5体積%のH₂ガス、15.0体積%のN₂ガス、及び1.5体積%のTiCl₄ガスからなる原料ガスを67 L/分の流量で第二のパイプ12の第二のノズル12aからCVD炉1に流した。こうして、化学蒸着法により、各基体上に厚さ0.1 μmの窒化チタン皮膜からなる下地層を形成した。

[0085] (ii) 下層

H₂ガスを流しながらCVD炉1内の温度を800℃に上げるとともに圧力を4 kPaに下げた後、2 rpmの速度で回転するパイプ集合体30を用いて、CVD炉1に、第一のパイプ11、11の第一のノズル11a、11aから0.15体積%のTiCl₄ガス、0.45体積%のAlCl₃ガス、7.50体積%のN₂ガス、及び52.51体積%のH₂ガスからなる混合ガスA₁を導入し、第二のパイプ12の第二のノズル12aから30.76体積%のH₂ガス、7.50体積%のN₂ガス、1.13体積%のNH₃ガスからなる混合ガスB₁を導入した。混合ガスA₁及びB₁の合計流量は65 L/分であった。こうして、下地層上に、化学蒸着法により、組成がTi_{0.15}Al_{0.34}N_{0.51} (原子比) で表される厚さ5 μmの窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層を形成した。

[0086] (iii) 上層

2 rpmの速度で回転するパイプ集合体30を用いて、800℃及び4 kPaで、CVD炉1に、第一のパイプ11、11の第一のノズル11a、11aから0.9体積%のAlCl₃ガ

ス、21.2体積%の N_2 ガス、及び34.7体積%の H_2 ガスからなる混合ガス A_2 を導入し、第二のパイプ12の第二のノズル12aから21.2体積%の H_2 ガス、21.2体積%の N_2 ガス、0.8体積%の NH_3 ガスからなる混合ガス B_2 を導入した。混合ガス A_2 及び B_2 の合計流量は85 L/分であった。こうして、下層上に、化学蒸着法により、組成が $Al_{0.51}N_{0.49}$ （原子比）で表される厚さ $1.5\mu m$ の窒化アルミニウム皮膜からなる上層を形成し、本発明の硬質皮膜を有する硬質皮膜被覆工具を製作した。

[0087] (2) 膜厚の測定

得られた硬質皮膜被覆工具の下地層、下層及び上層の膜厚は以下の手順で測定した。まず、皮膜面に対して 5° の角度で斜めに研磨することによりラップ面（硬質皮膜の厚み方向の断面）を露出させ、ラップ面の任意5箇所を1,000倍の光学顕微鏡で観察することにより各層の膜厚を測定し、算術平均した。

[0088] (3) 硬質皮膜の結晶組織、及び柱状結晶の平均横断面径

得られた硬質皮膜被覆工具の物性評価用インサートの破断面の結晶組織の観察は、SEM（株式会社日立製作所製S-4200）、及び電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM、日本電子株式会社製JEM-2010F型）を用いて行った。

[0089] 図1(a)は物性評価用インサートのすくい面の硬質皮膜を含む破断面（膜厚方向に沿った縦破断面）のSEM写真（倍率：10,000倍）であり、図1(b)は図1(a)の窒化アルミニウム皮膜及び窒化チタンアルミニウム皮膜の部分を拡大したSEM写真（倍率：20,000倍）である。図1(a)及び1(b)から、窒化チタンアルミニウム皮膜及び窒化アルミニウム皮膜はいずれも柱状結晶組織を有することが分かる。図1(b)から、窒化アルミニウム皮膜の柱状結晶の平均横断面径を測定した結果、 $0.20\mu m$ であった。

[0090] 図2は物性評価用インサートの断面TEM写真（倍率：12,000倍）であり、図3は図2のA部を拡大した断面TEM写真（倍率200,000倍）であり、図4は図3のB部を拡大した断面TEM写真（倍率1,000,000倍）である。図9(a)は図4の分析点1～4の周辺を拡大したTEM写真（倍率4,000,000倍）である。

[0091] FE-TEM（JEM-2010F）を用いて、図9(a)における窒化チタンアルミニウム

皮膜（下層）の薄い灰色部分C（第一の結晶相）、及び黒色部分D（第二の結晶相）をナノビーム回折（NAD）した結果、部分C及び部分Dはいずれもfcc構造からなることが分かった。ナノビーム回折条件は、加速電圧200 kV及びカメラ長50 cmとした。

[0092] FE-TEM（JEM-2010F）に搭載のエネルギー分散型X線分光器（EDS、NORAN社製UTW型Si（Li）半導体検出器、ビーム径：約1 nm）を用いて、図9(a)において、微細組織である部分Cを含む灰色部分（第一の結晶相）、及び部分Dを含む黒色部分（第二の結晶相）の任意の各5箇所組成分析を行い、得られた測定値を算術平均した。その結果、原子比表示で、第一の結晶相は $(\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.97})\text{N}$ で表される組成の高Al含有TiAlNであり、第二の結晶相は $(\text{Ti}_{0.68}\text{Al}_{0.32})\text{N}$ で表される組成の高Ti含有TiAlNであることが分かった（表5参照）。

[0093] 図5及び図6は、それぞれ下層の窒化チタンアルミニウム皮膜の分析点1及び2（図4）におけるナノビーム回折（NAD）を示す。図5及び図6から、下層の窒化チタンアルミニウム皮膜は、fcc構造からなることが分かる。

[0094] 図7及び図8は、それぞれ上層の窒化アルミニウム皮膜の分析点3及び4（図4）におけるナノビーム回折（NAD）を示す。図7及び図8から、上層の窒化アルミニウム皮膜は、hcp構造からなることが分かる。

[0095] (4) 組成の測定

電子プローブマイクロ分析装置（EPMA、日本電子株式会社製JXA-8500F）を用いて、加速電圧10 kV、照射電流0.05 A、及びビーム径 $0.5\mu\text{m}$ の条件で、下層及び上層の組成を、それぞれ物性評価用インサートの断面における膜厚方向中心の任意の5箇所測定した。得られた測定値を算術平均することにより、下層及び上層の組成を求めた。下層及び上層の組成を表4-3及び表6-3に示す。

[0096] (5) 結晶構造の測定

結晶構造を測定するため、X線回折装置（PANalytical社製のEMPYREAN）により、管電圧45 kV及び管電流40 mAでCuK α 1線（波長 λ ：0.15405 nm）及び入射角 ω ：4°に固定の条件で物性評価用インサートのすくい面の硬質皮膜の

表面に照射した。2 θ が20～80°の範囲で得られたX線回折パターンを図10に示す。このX線回折パターンでは、fcc構造の窒化チタンアルミニウム皮膜の回折ピークとともに、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜の回折ピークが観察された。

[0097] 回折ピークの同定を行うのに、ICDDのX線回折データベースを利用した。ただし、fcc構造の窒化チタンアルミニウムはICDDにデータがないため、fcc構造の窒化アルミニウムのICDDファイルを代用した。表1は、fcc構造の窒化チタンアルミニウムの各結晶面に対応する標準X線回折強度 I_0 及び回折角2 θ を示す（ICDDファイル番号00-008-0262）。表2は、hcp構造の窒化アルミニウムの各結晶面に対応する標準X線回折強度 I_0 及び回折角2 θ を示す（ICDDファイル番号00-025-1495）。表1から、fcc構造の窒化チタンアルミニウムは、(200)面のX線回折強度が高いことが分かる。また表2から、hcp構造の窒化アルミニウムは、(100)面のX線回折強度が高いことが分かる。

[0098] [表1]

面指数	I_0	2 θ (°)
(111)	20	37.79
(200)	75	43.92
(220)	45	63.83
(311)	13	76.66

[0099]

[表2]

面指数	I ₀	2 θ (°)
(100)	100	33.153
(002)	60	36.041
(101)	70	37.901
(102)	20	49.816
(110)	30	59.304
(103)	20	66.017
(200)	6	69.701
(112)	18	71.403
(201)	8	72.610

[0100] 表3は、図10に示すX線回折パターンの主なピークの値及びその回折角 2θ 、及びピーク値に対応する窒化アルミニウム皮膜及び窒化チタンアルミニウム皮膜の結晶面の面指数を示す。回折角 2θ が 37.80° におけるピーク値は、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜の(101)面のピークの回折角と、fcc構造の窒化チタンアルミニウム皮膜の(111)面のピークの回折角とが重複しているので、両者のピークの合成値である。

[0101]

[表3]

2 θ (°)	TiAlN 面指数	AlN 面指数	ピーク値 (相対強度)
33.14	—	(100)	84
35.99	—	(002)	3332
37.80	(111)	(101)	1878
43.95	(200)	—	252
49.73	—	(102)	371
59.39	—	(110)	90
63.89	(220)	—	694
66.02	—	(103)	757
69.80	—	(200)	19
71.31	—	(112)	193
72.67	—	(201)	31
76.41	(311)	—	136

[0102] 表3より得られたピーク値の比 $I_a(002)/I_a(100)$ 、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100)$ 及び $I_t(111)I_a(101)/I_t(200)$ を表7に示す。

[0103] (6) 下層と上層との界面

FE-TEM (JEM-2010F) を用いて撮影した図9(a) の写真 (倍率 : 4,000,000倍) には下層と上層との境界 (界面) が示されている。図9(a) において、51は下層 (fcc構造の窒化チタンアルミニウム皮膜) であり、52は上層 (hcp構造の窒化アルミニウム皮膜) である。図9(b) は図9(a) の概略図である。図9(b) において、線L2は下層51と上層52との境界を示し、多数の細線は結晶格子縞を示す。図9(a) 及び図9(b) から、界面で80%の結晶格子縞が連続していることが分った。

[0104] (7) 性能評価

図13に示すように、得られたミーリング用インサート60を、刃先交換式回転工具 (AHU1025R4) の工具本体71の先端部72に止めねじ73で装着し、下記の

ミーリング条件で硬質皮膜の工具寿命を評価した。硬質皮膜の逃げ面摩耗幅は、倍率100倍の光学顕微鏡で観察することにより測定した。工具寿命は、逃げ面の最大摩耗幅が0.350 mmを超えたときの総切削長さ (m) とした。結果を表7に示す。

- [0105] 被削材： 硬さ32HRCのSUS630
加工方法： ミーリング加工
インサート形状： JDMT150508R-C7
切削速度： 200 m/分
回転数： 2548 rpm
一刃当たりの送り： 0.1 mm/tooth
送り速度： 255 mm/分
軸方向の切り込み量： 4.0 mm
径方向の切り込み量： 20 mm
切削方法： 乾式切削

[0106] 実施例2～11

窒化チタンアルミニウム皮膜の成膜条件を表4-1及び表4-2に示すように変更し、窒化アルミニウム皮膜の成膜条件を表6-1及び表6-2に示すように変更した以外、実施例1と同様にして、硬質皮膜被覆工具を製作し、物性及び工具寿命を評価した。各実施例の下層（窒化チタンアルミニウム皮膜）の組成、結晶構造、結晶組織、膜厚、及び微細組織の測定結果を表4-3に示す。各実施例の上層（窒化アルミニウム皮膜）の組成、結晶構造、結晶組織、柱状結晶の平均横断面径、及び膜厚の測定結果を表6-3に示す。各実施例の $I_a(002)/I_a(100)$ 、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100)$ 、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200)$ 、上層と下層との格子縞の連続性、及び工具寿命を表7に示す。

- [0107] 表4-3、表6-3及び表7より、実施例2～11では実施例1と同様に、各下層（窒化チタンアルミニウム皮膜）はfcc構造を有し、各上層（窒化アルミニウム皮膜）はhcp構造を有するとともに、 $I_a(002)/I_a(100) \geq 6$ 、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) \geq 1.5$ 、及び $I_t(111)I_a(101)/I_t(200) \geq 1.5$ の関係を満たすことが分かつ

た。

[0108] 実施例2、4についても実施例1の図9(a)と同様のTEM写真を撮影し、実施例1と同様にして、高Al含有TiAlN及び高Ti含有TiAlNの組成及び結晶構造を分析した。結果を表5に示す。

[0109] 実施例12

下層を形成する際に、パイプ集合体30の第一のパイプ11、11の第一のノズル11a、11aから混合ガスB₁を、及び第二のパイプ12の第二のノズル12a、12aから混合ガスA₁をそれぞれCVD炉1内に導入し、その後上層を形成する際に、第一のパイプ11、11の第一のノズル11a、11aから混合ガスB₂を、及び第二のパイプ12の第二のノズル12a、12aから混合ガスA₂をそれぞれCVD炉1内に導入した以外は、実施例1と同様にして硬質皮膜被覆工具を製作し、物性及び工具寿命を測定した。測定結果を表4-3、表6-3及び表7に示す。

[0110] 比較例1

実施例3と同様にして下層までを形成した後、上層を形成する際に、図16に示すCVD炉100を使用した以外は、実施例3と同様にして硬質皮膜被覆工具を製作し、物性及び工具寿命を測定した。CVD炉100は、パイプ集合体30の代わりに、図17に示すノズル101aを有するパイプ101を用いる以外は、図14のCVD炉1と同様である。測定結果を表4-3、表6-3及び表7に示す。

[0111] 表4-3、表6-3及び表7より、上層の窒化アルミニウム皮膜は粒状結晶粒の多結晶体からなり、上記各実施例より短寿命であることが分かった。なお粒状結晶の平均横断面径は、実施例1と同様に、基体表面に垂直な縦破断面において、結晶組織の中間位置に横方向に引いた直線が横切る各粒状結晶粒幅を測定し、得られた測定値を算術平均することにより求めた。

[0112]

[表4-1]

例 No.	成膜温度(℃)	成膜圧力(kPa)	混合ガス噴出ノズル		
			装置	混合ガス A ₁	混合ガス B ₁
実施例 1	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 2	750	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 3	850	6	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 4	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 5	800	5	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 6	800	6	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 7	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 8	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 9	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 10	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 11	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 12	800	4	図 14, 図 15(a)	第二のノズル	第一のノズル
比較例 1	850	6	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル

[0113]

[表4-2]

例 No.	下層 (TiAlN 皮膜)							
	第一の原料ガス組成(体積%)							
	混合ガス A ₁				混合ガス B ₁			H ₂ (A ₁)/H ₂ (B ₁) ⁽¹⁾
	TiCl ₄	AlCl ₃	N ₂	H ₂	H ₂	N ₂	NH ₃	
実施例 1	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 2	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 3	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 4	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 5	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 6	0.16	0.16	7.51	52.67	30.85	7.52	1.13	1.71
実施例 7	0.31	0.45	7.49	52.43	30.71	7.49	1.12	1.71
実施例 8	0.15	0.35	7.50	52.61	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 9	0.13	0.28	7.50	52.70	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 10	0.15	0.19	9.50	50.57	30.76	7.50	1.33	1.64
実施例 11	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
実施例 12	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71
比較例 1	0.15	0.45	7.50	52.51	30.76	7.50	1.13	1.71

注(1) 混合ガスA₁のH₂ガスと混合ガスB₁のH₂ガスとの体積比。

[0114]

[表4-3]

例 No.	下層 (TiAlN 皮膜)					
	組成 (原子比)			結晶構造	結晶組織	膜厚 (μm)
	Ti	Al	N			
実施例 1	0.15	0.34	0.51	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 2	0.13	0.35	0.52	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 3	0.17	0.25	0.58	fcc	粒状 ⁽²⁾	5
実施例 4	0.16	0.32	0.52	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 5	0.17	0.33	0.50	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 6	0.21	0.26	0.53	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 7	0.22	0.25	0.53	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 8	0.12	0.35	0.53	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 9	0.13	0.36	0.51	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
実施例 10	0.20	0.28	0.52	fcc	柱状 ⁽¹⁾	2
実施例 11	0.10	0.36	0.54	fcc	柱状 ⁽¹⁾	8
実施例 12	0.14	0.34	0.52	fcc	柱状 ⁽¹⁾	5
比較例 1	0.18	0.26	0.56	fcc	粒状 ⁽²⁾	5

注：(1) 高Al含有TiAlNが網目状高Ti含有TiAlNに囲まれている。

(2) 粒状結晶粒の多結晶体からなる。

[0115] [表5]

例 No.	高 Al 含有 TiAlN			高 Ti 含有 TiAlN		
	(Ti _{x1} Al _{y1}) (原子比)		結晶 構造	(Ti _{x2} Al _{y2}) (原子比)		結晶 構造
	x ₁	y ₁		x ₂	y ₂	
実施例 1	0.03	0.97	fcc	0.68	0.32	fcc
実施例 2	0.05	0.95	fcc	0.58	0.42	fcc
実施例 4	0.08	0.92	fcc	0.71	0.29	fcc

[0116]

[表6-1]

例 No.	成膜温度(°C)	成膜圧力(kPa)	混合ガス噴出ノズル		
			装置	混合ガス A ₂	混合ガス B ₂
実施例 1	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 2	750	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 3	850	5	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 4	800	3	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 5	800	5	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 6	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 7	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 8	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 9	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 10	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 11	800	4	図 14, 図 15(a)	第一のノズル	第二のノズル
実施例 12	800	4	図 14, 図 15(a)	第二のノズル	第一のノズル
比較例 1 ⁽¹⁾	850	5	図 16, 図 17	ノズル	-

注：(1) 混合ガスA₂を単一組成（一種類）の原料ガスとして使用した。

[0117]

[表6-2]

例 No.	上層 (AlN 皮膜)							
	第二の原料ガス組成 (体積%)							
	混合ガス A ₂				混合ガス B ₂			H ₂ (A ₂)/H ₂ (B ₂) ⁽¹⁾
	H ₂	N ₂	AlCl ₃	NH ₃	H ₂	N ₂	NH ₃	
実施例 1	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
実施例 2	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
実施例 3	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
実施例 4	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
実施例 5	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
実施例 6	34.20	21.20	1.40	—	21.20	21.20	0.80	1.61
実施例 7	35.10	21.20	0.50	—	21.20	21.20	0.80	1.66
実施例 8	34.60	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.90	1.63
実施例 9	34.90	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.60	1.65
実施例 10	55.90	10.60	0.90	—	21.20	10.60	0.80	2.64
実施例 11	15.90	30.60	0.90	—	21.20	30.60	0.80	0.75
実施例 12	34.70	21.20	0.90	—	21.20	21.20	0.80	1.64
比較例 1	55.90	42.40	0.90	0.80	—	—	—	—

注(1) 混合ガスA₂のH₂ガスと混合ガスB₂のH₂ガスとの体積比。

[0118]

[表6-3]

例 No.	上層 (AlN 皮膜)					
	組成 (原子%)		結晶構造	結晶組織	柱状結晶の平均横断面径 (μm)	膜厚 (μm)
	Al	N				
実施例 1	50.8	49.2	hcp	柱状	0.20	1.5
実施例 2	47.8	52.2	hcp	柱状	0.05	0.5
実施例 3	51.6	48.4	hcp	柱状	0.58	3.0
実施例 4	49.6	50.4	hcp	柱状	0.12	1.5
実施例 5	50.2	49.8	hcp	柱状	0.36	1.5
実施例 6	50.5	49.5	hcp	柱状	0.45	1.5
実施例 7	49.7	50.3	hcp	柱状	0.40	1.5
実施例 8	50.5	49.5	hcp	柱状	0.18	1.5
実施例 9	49.7	50.3	hcp	柱状	0.22	1.5
実施例 10	49.4	50.6	hcp	柱状	0.48	1.5
実施例 11	50.9	49.1	hcp	柱状	0.18	1.5
実施例 12	50.2	49.8	hcp	柱状	0.24	1.5
比較例 1	51.2	48.7	hcp	粒状	0.85 ⁽¹⁾	3.0

注：(1) 粒状結晶の平均横断面径である。

[0119]

[表7]

例 No.	Ia(002)/Ia(100)	It(111)Ia(101)/Ia(100)	It(111)Ia(101)/It(200)	上層と下層との格子縞	格子縞の連続性(%)	工具寿命(m)
実施例 1	39.7	22.4	7.5	連続	80	12.0
実施例 2	12.5	1.8	2.0	連続	40	6.5
実施例 3	6.0	1.5	1.5	連続	35	5.0
実施例 4	30.5	15.2	6.5	連続	80	11.5
実施例 5	22.2	10.2	5.2	連続	60	9.0
実施例 6	9.5	8.2	3.2	連続	40	7.5
実施例 7	12.5	9.5	2.1	連続	50	8.5
実施例 8	23.2	14.5	5.3	連続	75	10.5
実施例 9	33.4	16.4	6.2	連続	65	11.5
実施例 10	10.3	1.9	3.5	連続	45	8.0
実施例 11	18.2	16.5	4.8	連続	70	10.0
実施例 12	19.2	16.4	5.1	連続	60	10.0
比較例 1	3.3	1.0	1.2	不連続	20	2.5

[0120] 実施例1～12の各硬質皮膜被覆工具の工具寿命はいずれも切削距離で5.0 m 以上であり、比較例1の工具寿命の2倍以上であった。工具寿命が長い理由は、実施例1～12の各硬質皮膜被覆工具の窒化アルミニウム皮膜が上記の特徴的な結晶配向（柱状結晶）を有するために、下層の窒化チタンアルミニウム皮膜との密着性が良く、かつ優れた耐チップング性を有するためであると考えられる。

[0121] これに対して、比較例1の窒化アルミニウム皮膜は粒状結晶粒からなり、X線回折ピーク値比 $Ia(002)/Ia(100) \geq 6$ の関係を満たさない。このため、下層の窒化チタンアルミニウム皮膜との密着性が悪く、窒化アルミニウム皮膜の剥離や硬質皮膜被覆工具のチップングが発生し、短寿命であった。

[0122] 本発明の硬質皮膜の実用例として上記実施例では切削工具の場合を記載したが特に限定されない。例えば、本発明の硬質皮膜を被覆した硬質皮膜被覆部材（金型等）においても本発明の効果が発揮され、極めて有用である。また、上記実施例では、CVD炉1を使用して下層を形成した例を記載したが、特に限定されない。例えば、他のCVD炉を用いて柱状結晶組織又は粒状結晶組織

を有する窒化チタンアルミニウム皮膜（下層）を形成しても、本発明の硬質皮膜は上記効果を奏することができる。

符号の説明

- [0123] 1 : CVD炉
2 : チャンバー
3 : ヒータ
4 : 棚
4a : 棚の中央開口部
5 : 反応容器
11 : 第一のパイプ
11a : 第一のノズル
12 : 第二のパイプ
12a : 第二のノズル
13 : 排出パイプ
20 : インサート基体
30 : 第一のパイプ集合体
40 : 第二のパイプ集合体
50 : 第三のパイプ集合体
51 : 上層
52 : 下層
60 : ミーリング用インサート
70 : 刃先交換式回転工具
71 : 工具本体
72 : 先端部
73 : 止めねじ
L1 : 直線
L2 : 境界

請求の範囲

- [請求項1] fcc構造を主体とする窒化チタンアルミニウム皮膜からなる下層と、hcp構造の窒化アルミニウム皮膜からなる上層とを有する硬質皮膜であって、
- 前記上層は柱状結晶組織を有し、前記柱状結晶の平均横断面径が $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であり、前記上層における(100)面のX線回折ピーク値 $I_a(100)$ と(002)面のX線回折ピーク値 $I_a(002)$ との比が、 $I_a(002)/I_a(100) \geq 6$ の関係を満たすことを特徴とする硬質皮膜。
- [請求項2] 請求項1に記載の硬質皮膜において、X線回折角 2θ が $36 \sim 39^\circ$ の範囲における前記下層の(111)面及び前記上層の(101)面のX線回折ピークを合わせたX線回折ピーク値 $I_t(111)I_a(101)$ と、前記 $I_a(100)$ との比が、 $I_t(111)I_a(101)/I_a(100) \geq 1.5$ の関係を満たすことを特徴とする硬質皮膜。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の硬質皮膜において、X線回折角 2θ が $36 \sim 39^\circ$ の範囲における前記下層の(111)面及び前記上層の(101)面のX線回折ピークを合わせたX線回折ピーク値 $I_t(111)I_a(101)$ と、前記下層の(200)面のX線回折ピーク値 $I_t(200)$ との比が、 $I_t(111)I_a(101)/I_t(200) \geq 1.5$ の関係を満たすことを特徴とする硬質皮膜。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の硬質皮膜において、前記下層と前記上層との界面で格子縞の30%以上が連続していることを特徴とする硬質皮膜。
- [請求項5] 基体に、請求項1～4のいずれかに記載の硬質皮膜を形成してなることを特徴とする硬質皮膜被覆工具。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の硬質皮膜を化学蒸着法により製造する方法において、
- (1) 前記下層を形成する第一の原料ガスとして、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_1 と、 N_2 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_1 とを使用し、

(2) 前記上層を形成する第二の原料ガスとして、 AlCl_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_2 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_2 とを使用することを特徴とする方法。

[請求項7]

請求項6に記載の硬質皮膜の製造方法において、

前記第一の原料ガスが、 TiCl_4 ガス、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス、及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.02~0.31体積%の TiCl_4 ガス、0.15~0.8体積%の AlCl_3 ガス、3~40体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_1 と、0.4~1.9体積%の NH_3 ガス、2~26体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_1 とからなるとともに、前記混合ガス A_1 の H_2 ガスと前記混合ガス B_1 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_1)/\text{H}_2(B_1)$ を1~5とし、

前記第二の原料ガスが、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.5~1.4体積%の AlCl_3 ガス、10.6~30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_2 と、0.6~0.95体積%の NH_3 ガス、10.6~30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_2 とからなるとともに、前記混合ガス A_2 の H_2 ガスと前記混合ガス B_2 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_2)/\text{H}_2(B_2)$ を0.3~3としたことを特徴とする方法。

[請求項8]

請求項6又は7に記載の硬質皮膜の製造方法において、

回転軸0を中心として回転する第一及び第二のパイプを具備する化学蒸着装置を使用し、

前記第一のパイプは第一のノズルを有し、

前記第二のパイプは第二のノズルを有し、

前記第一のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_1 を前記第二のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_2 より長くし、

前記第一のノズルから前記混合ガス A_1 、 A_2 を順次噴出するとともに、前記第二のノズルから前記混合ガス B_1 、 B_2 を順次噴出することを特徴とする方法。

- [請求項9] 請求項6又は7に記載の硬質皮膜の製造方法において、
回転軸0を中心として回転する第一及び第二のパイプを具備する化学蒸着装置を使用し、
前記第一のパイプは第一のノズルを有し、
前記第二のパイプは第二のノズルを有し、
前記第一のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_1 を前記第二のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_2 より長くし、
前記第一のノズルから前記混合ガス B_1 、 B_2 を順次噴出するとともに、
前記第二のノズルから前記混合ガス A_1 、 A_2 を順次噴出することを特徴とする方法。
- [請求項10] 請求項8又は9に記載の硬質皮膜の製造方法において、前記距離 H_1 と前記距離 H_2 との比 (H_1/H_2) を1.5～3の範囲内にすることを特徴とする方法。
- [請求項11] 請求項6～10のいずれかに記載の硬質皮膜の製造方法において、前記下層を形成する際に、3～6 kPaの成膜圧力及び750～900℃の成膜温度を使用し、前記上層を形成する際に、3～5 kPaの成膜圧力及び750～850℃の成膜温度を使用することを特徴とする方法。
- [請求項12] 請求項5に記載の硬質皮膜被覆工具を製造する方法において、
(1) 基体を載置した化学蒸着装置に、 $TiCl_4$ ガス、 $AlCl_3$ ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_1 と、 N_2 ガス、 NH_3 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_1 とからなる第一の原料ガスを供給することにより、前記下層を形成し、次いで
(2) $AlCl_3$ ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス A_2 と、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスからなる混合ガス B_2 とからなる第二の原料ガスを供給することにより、前記上層を形成することを特徴とする方法。
- [請求項13] 請求項12に記載の硬質皮膜被覆工具の製造方法において、
前記第一の原料ガスが、 $TiCl_4$ ガス、 $AlCl_3$ ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス、及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.02～0.31体積%の $TiCl_4$ ガス、

0.15～0.8体積%の AlCl_3 ガス、3～40体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_1 と、0.4～1.9体積%の NH_3 ガス、2～26体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_1 とからなるとともに、前記混合ガス A_1 の H_2 ガスと前記混合ガス B_1 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_1)/\text{H}_2(B_1)$ を1～5とし、

前記第二の原料ガスが、 AlCl_3 ガス、 NH_3 ガス、 N_2 ガス及び H_2 ガスの合計を100体積%として、0.5～1.4体積%の AlCl_3 ガス、10.6～30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス A_2 と、0.6～0.95体積%の NH_3 ガス、10.6～30.6体積%の N_2 ガス、及び残部 H_2 ガスからなる組成の混合ガス B_2 とからなるとともに、前記混合ガス A_2 の H_2 ガスと前記混合ガス B_2 の H_2 ガスとの体積比 $\text{H}_2(A_2)/\text{H}_2(B_2)$ を0.3～3としたことを特徴とする方法。

[請求項14]

請求項12又は13に記載の硬質皮膜被覆工具の製造方法において、回転軸0を中心として回転する第一及び第二のパイプを具備する化学蒸着装置を使用し、

前記第一のパイプは第一のノズルを有し、

前記第二のパイプは第二のノズルを有し、

前記第一のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_1 を前記第二のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_2 より長くし、

前記第一のノズルから前記混合ガス A_1 、 A_2 を順次噴出するとともに、前記第二のノズルから前記混合ガス B_1 、 B_2 を順次噴出することを特徴とする方法。

[請求項15]

請求項12又は13に記載の硬質皮膜被覆工具の製造方法において、回転軸0を中心として回転する第一及び第二のパイプを具備する化学蒸着装置を使用し、

前記第一のパイプは第一のノズルを有し、

前記第二のパイプは第二のノズルを有し、

前記第一のノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_1 を前記第二の

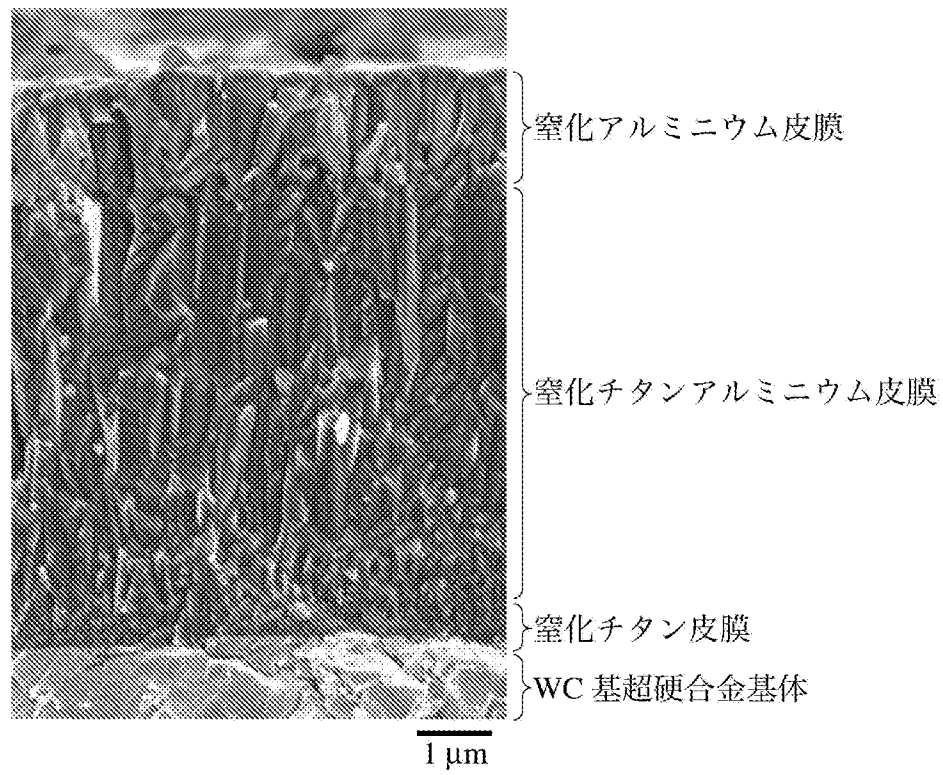
ノズルの噴出口と前記回転軸0との距離 H_2 より長くし、

前記第一のノズルから前記混合ガス B_1 , B_2 を順次噴出するとともに、前記第二のノズルから前記混合ガス A_1 , A_2 を順次噴出することを特徴とする方法。

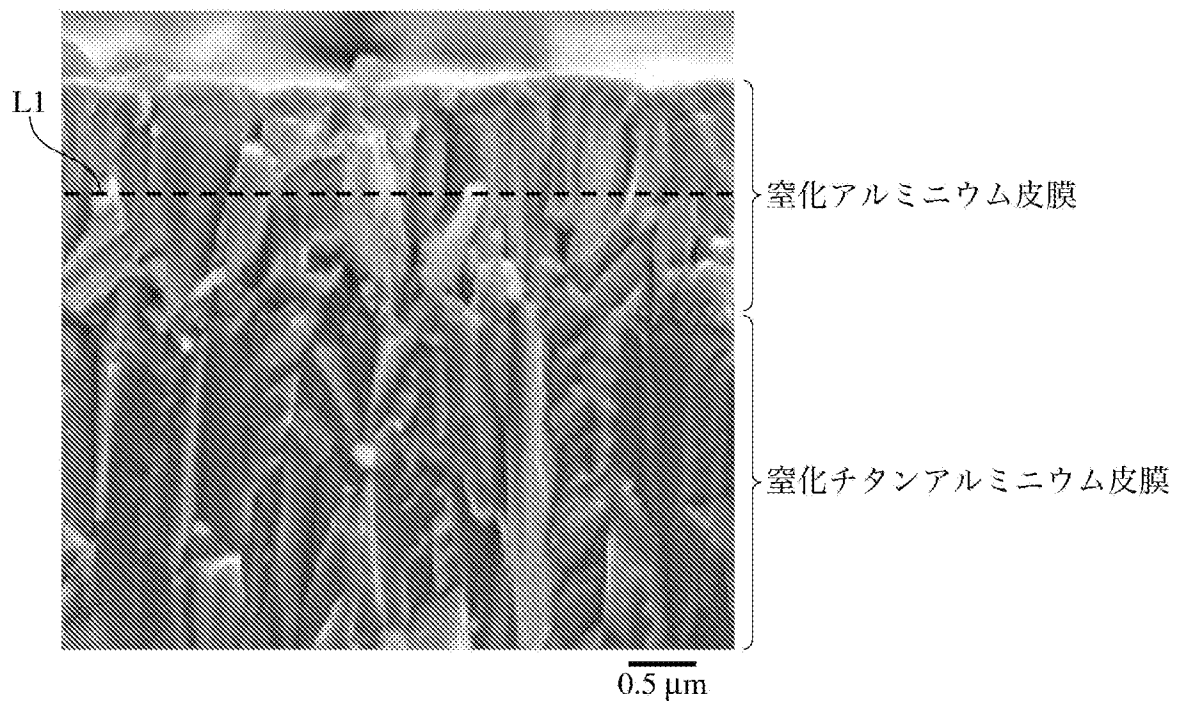
[請求項16] 請求項14又は15に記載の硬質皮膜被覆工具の製造方法において、前記距離 H_1 と前記距離 H_2 との比 (H_1/H_2) を1.5～3の範囲内にすることを特徴とする方法。

[請求項17] 請求項12～16のいずれかに記載の硬質皮膜被覆工具の製造方法において、前記下層を形成する際に、3～6 kPaの成膜圧力及び750～900℃の成膜温度を使用し、前記上層を形成する際に、3～5 kPaの成膜圧力及び750～850℃の成膜温度を使用することを特徴とする方法。

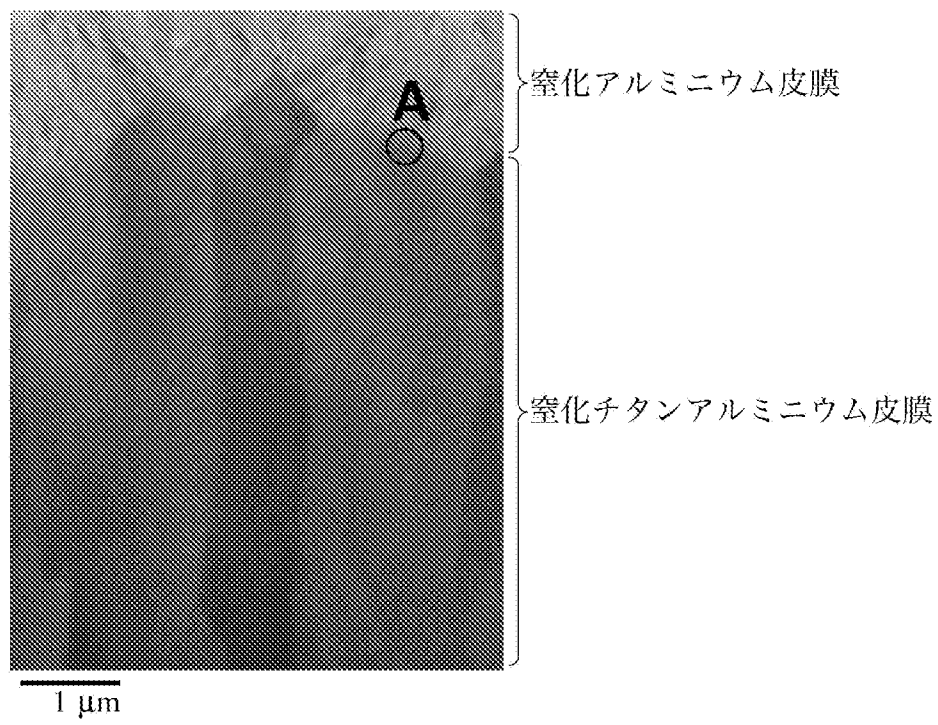
[図1(a)]



[図1(b)]



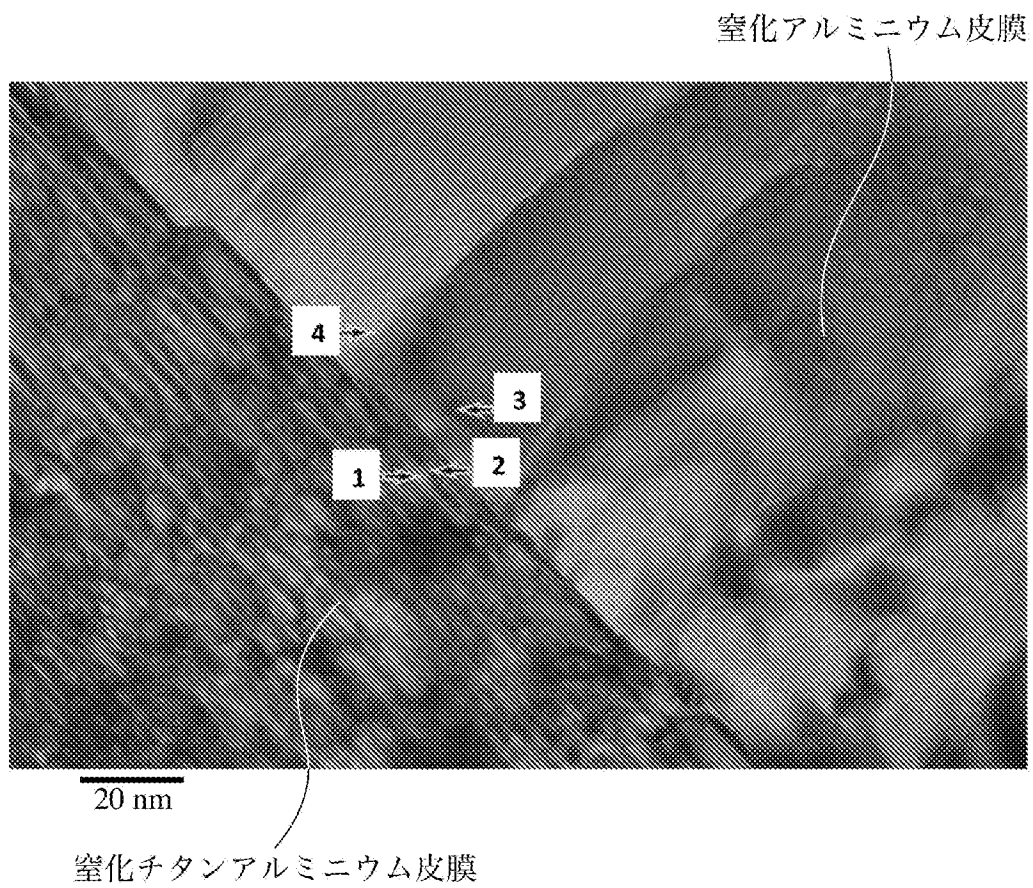
[図2]



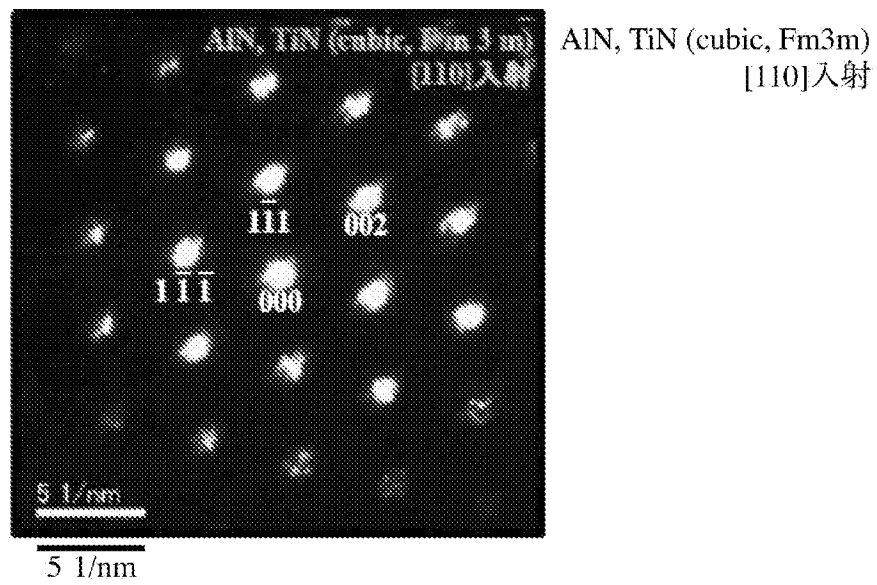
[図3]



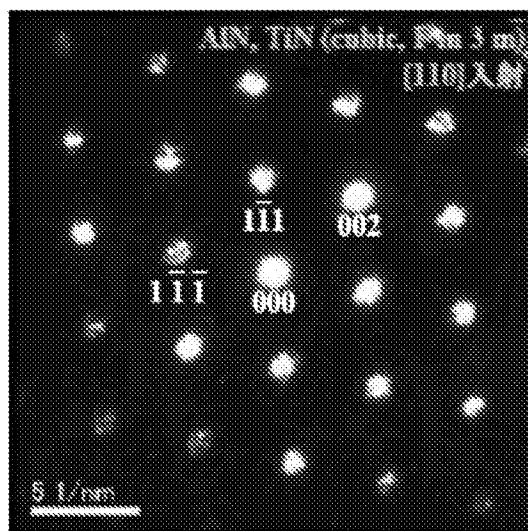
[図4]



[図5]



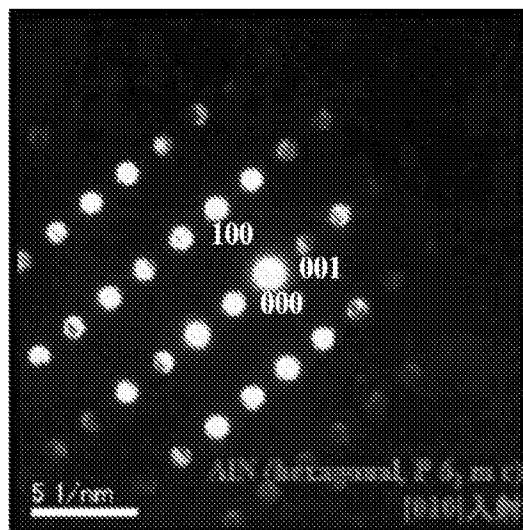
[図6]



AlN, TiN (cubic, Fm3m)
[110]入射

5 1/nm

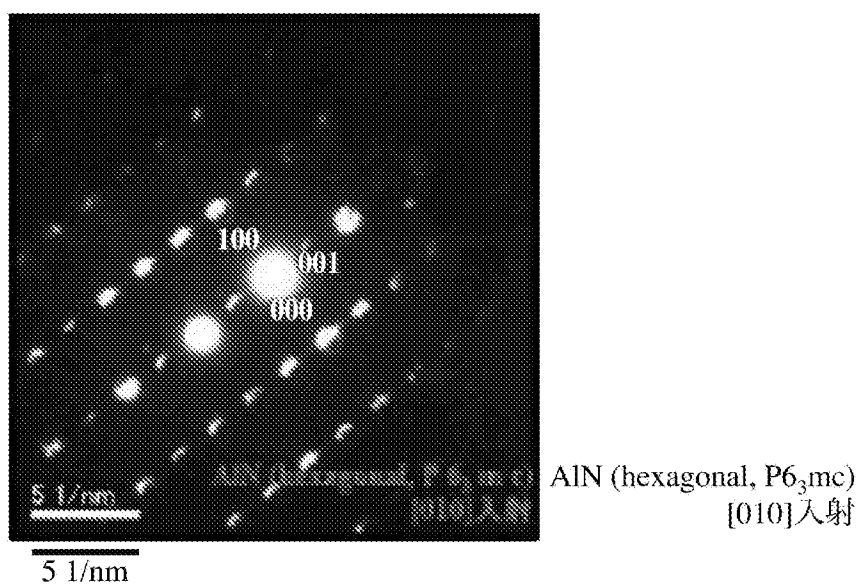
[図7]



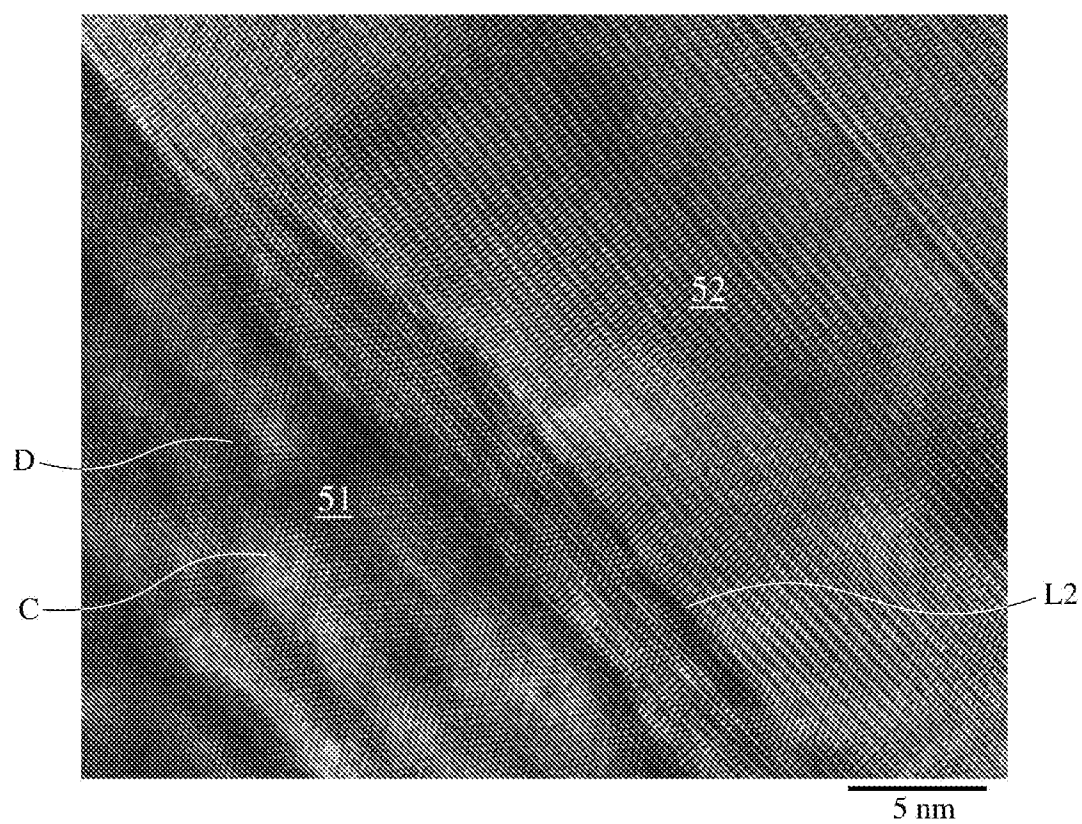
AlN (hexagonal, P6₃mc)
[010]入射

5 1/nm

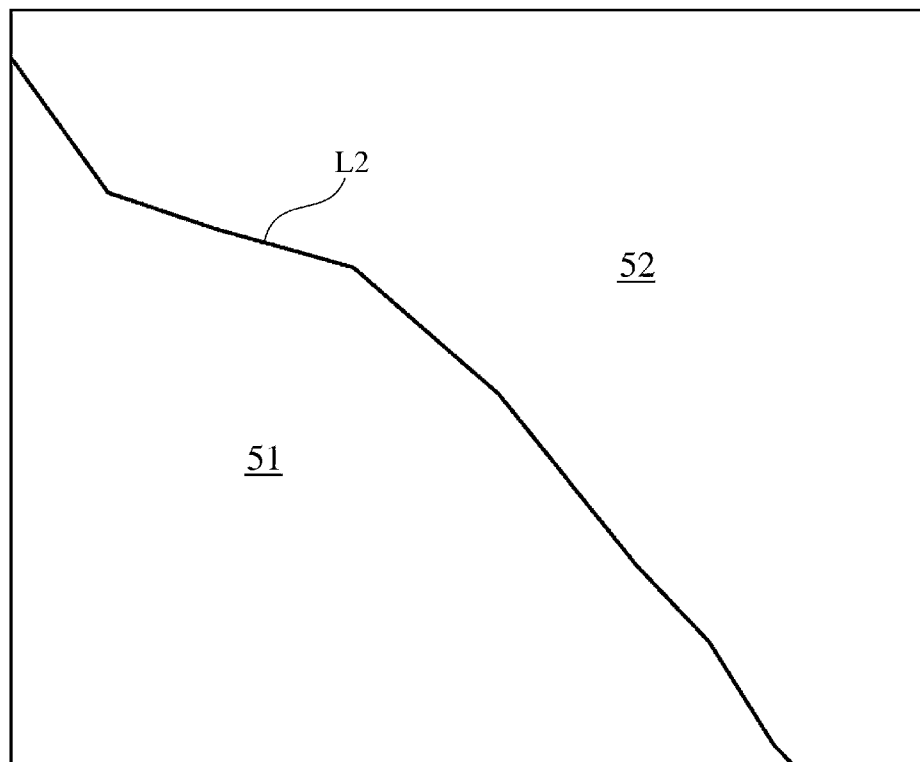
[図8]



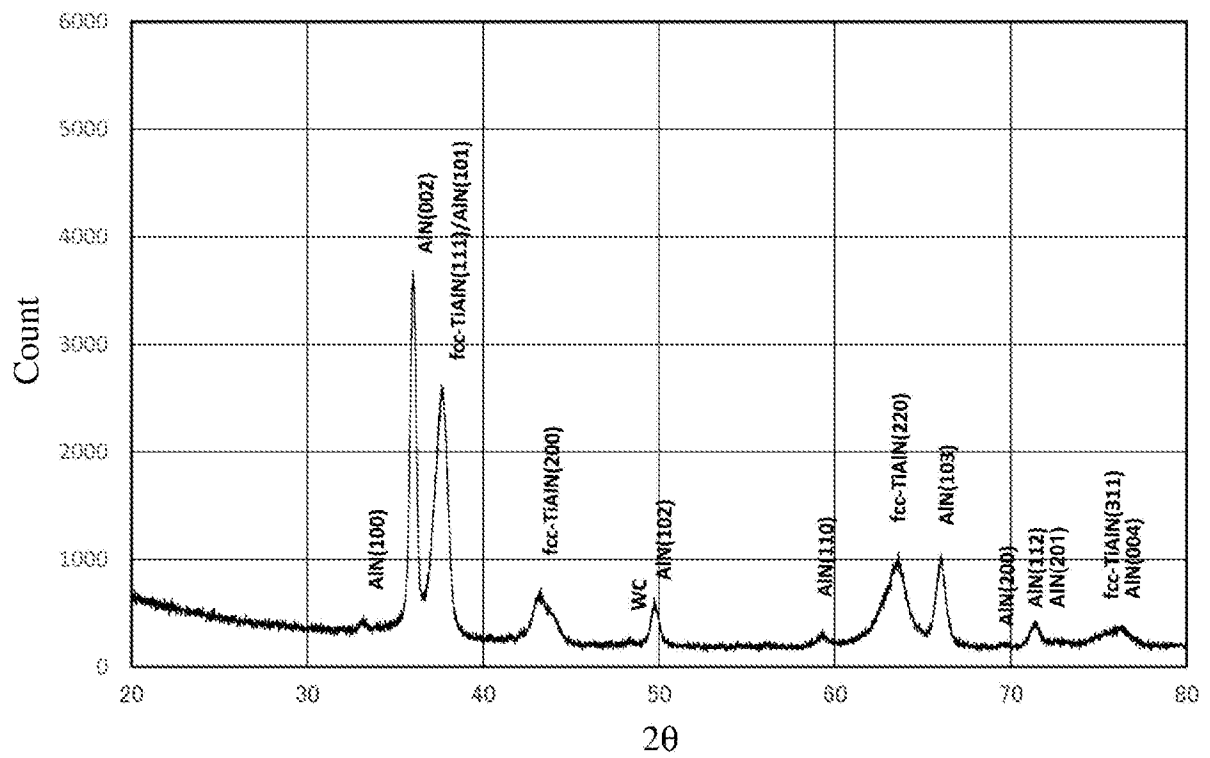
[図9(a)]



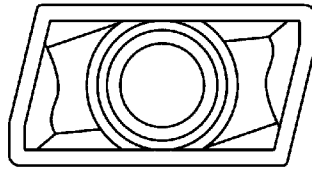
[図9(b)]



[図10]



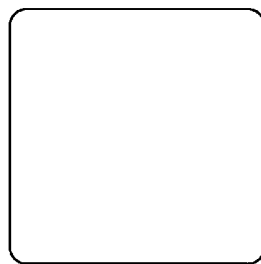
[図11(a)]



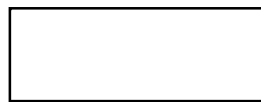
[図11(b)]



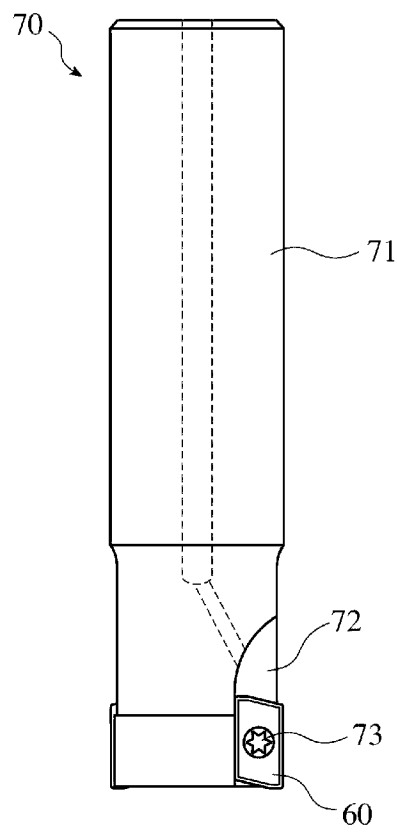
[図12(a)]



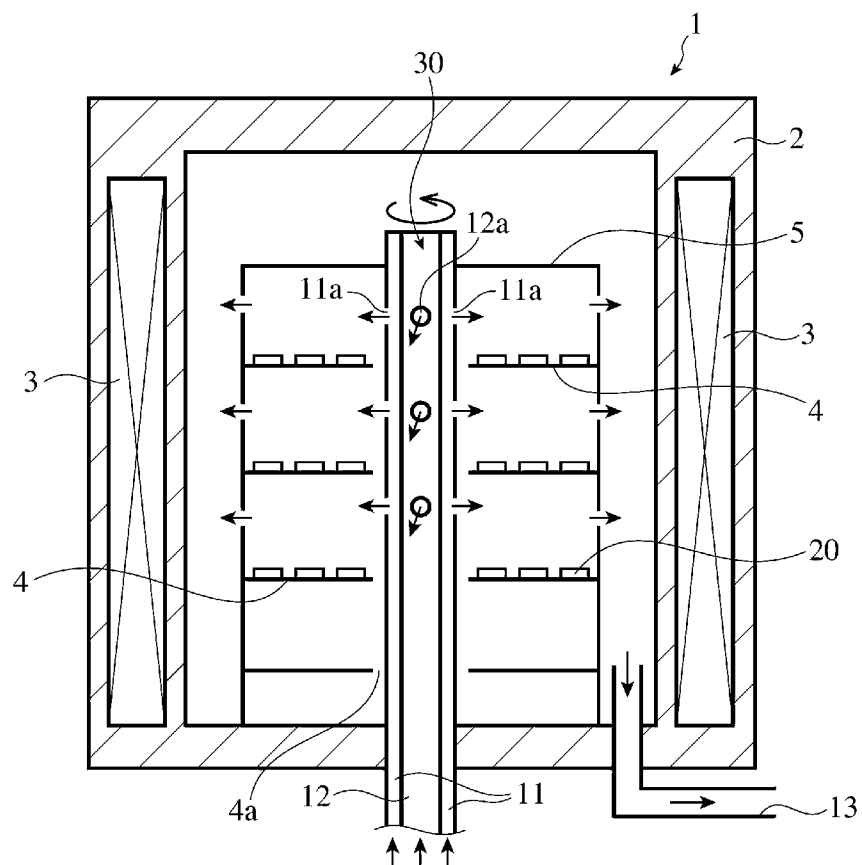
[図12(b)]



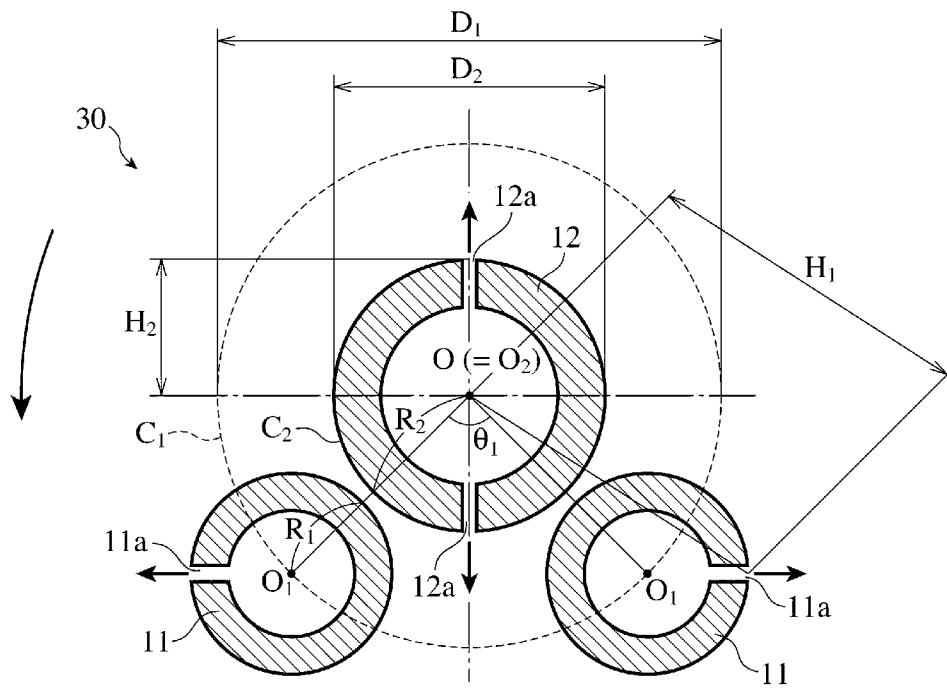
[図13]



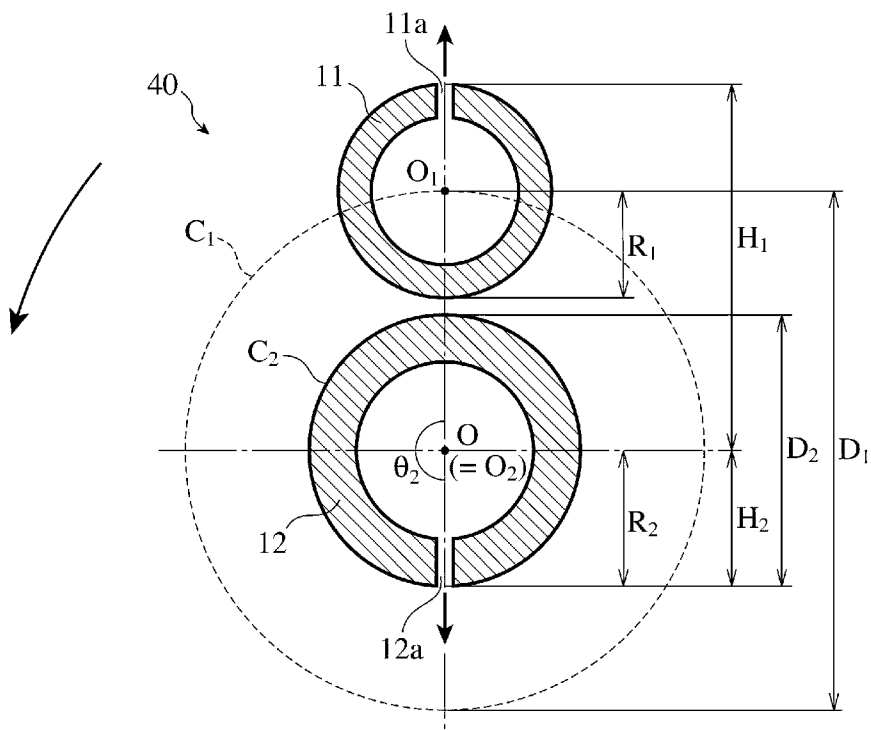
[図14]



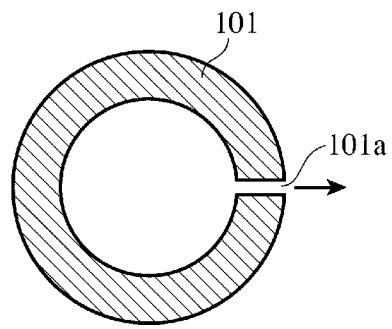
[図15(a)]



[図15(b)]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/34(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C16/455(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)

C23C16/34, B23B27/14, B23C5/16, C23C16/455

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2015-124407 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 06 July 2015 (06.07.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2016-003369 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 12 January 2016 (12.01.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

☒ 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
20 September 2017 (20.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

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/JP2017/024186

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-237628 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), entire text; all drawings & US 5981049 A & EP 846784 A2 & DE 69730576 D & DE 69730576 T	1-17
A	JP 2008-545063 A (Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der angewandten Forschung e.V.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text; all drawings & JP 4996602 B2 & US 2009/0123779 A1 & WO 2007/003648 A1 & DE 102005032860 A & CA 2613091 A & KR 10-2008-0028980 A & CN 101218370 A & BR PI0613793 A & MX 2008000148 A & RU 2007145953 A & ES 2567589 T	1-17
A	JP 2016-068252 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 May 2016 (09.05.2016), entire text; all drawings & US 2017/0216930 A1 & WO 2016/052479 A1 & EP 3202515 A1 & KR 10-2017-0057434 A	1-17
A	JP 2016-117934 A (Mitsubishi Materials Corp.), 30 June 2016 (30.06.2016), entire text; all drawings & US 2016/0333478 A1 & WO 2015/105177 A1 & EP 3093368 A1 & KR 10-2016-0106598 A & CN 105899710 A	1-17
A	JP 2012-533876 A (Wonik IPS Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), entire text; all drawings & US 2012/0103260 A1 & WO 2011/007967 A2 & KR 10-2011-0007434 A & TW 201115673 A & CN 102576669 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/34(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C16/455(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. C23C16/34, B23B27/14, B23C5/16, C23C16/455

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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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
A	JP 2015-124407 A（住友電工ハードメタル株式会社）2015.07.06, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 1 7
A	JP 2016-003369 A（住友電工ハードメタル株式会社）2016.01.12, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 1 7
A	JP 10-237628 A（住友電気工業株式会社）1998.09.08, 全文、全図 & US 5981049 A & EP 846784 A2 & DE 69730576 D & DE 69730576 T	1 - 1 7

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

2 0 . 0 9 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 0 . 2 0 1 7

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）

有田 恭子

4 G

9 5 4 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
A	JP 2008-545063 A (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォルシュング エーファウ) 2008.12.11, 全文、全図 & JP 4996602 B2 & US 2009/0123779 A1 & WO 2007/003648 A1 & DE 102005032860 A & CA 2613091 A & KR 10-2008-0028980 A & CN 101218370 A & BR PI0613793 A & MX 2008000148 A & RU 2007145953 A & ES 2567589 T	1 - 17
A	JP 2016-068252 A (三菱マテリアル株式会社) 2016.05.09, 全文、全図 & US 2017/0216930 A1 & WO 2016/052479 A1 & EP 3202515 A1 & KR 10-2017-0057434 A	1 - 17
A	JP 2016-117934 A (三菱マテリアル株式会社) 2016.06.30, 全文、全図 & US 2016/0333478 A1 & WO 2015/105177 A1 & EP 3093368 A1 & KR 10-2016-0106598 A & CN 105899710 A	1 - 17
A	JP 2012-533876 A (ウォニク アイピーエス カンパニ リミテッド) 2012.12.27, 全文、全図 & US 2012/0103260 A1 & WO 2011/007967 A2 & KR 10-2011-0007434 A & TW 201115673 A & CN 102576669 A	1 - 17