

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4975906号
(P4975906)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/08 (2006. 01)

C 2 3 C 14/08

A

C 2 3 C 14/34 (2006. 01)

C 2 3 C 14/34

R

B 2 3 B 27/14 (2006. 01)

B 2 3 B 27/14

A

B 2 3 C 5/16 (2006. 01)

B 2 3 C 5/16

請求項の数 14 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-617220 (P2000-617220)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月3日 (2000. 5. 3)
 (65) 公表番号 特表2002-544379 (P2002-544379A)
 (43) 公表日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2000/000857
 (87) 国際公開番号 W02000/068452
 (87) 国際公開日 平成12年11月16日 (2000. 11. 16)
 審査請求日 平成19年3月20日 (2007. 3. 20)
 (31) 優先権主張番号 9901650-3
 (32) 優先日 平成11年5月6日 (1999. 5. 6)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)

(73) 特許権者 505277521
 サンドビック インテレクチュアル プロ
 パティアー アクティブボラード
 スウェーデン国, エスイー 8 1 1 8 1
 サンドビッケン
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100113918
 弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PVD酸化アルミニウムで被覆された切削工具の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超硬合金、サーメット、セラミクス、高速度鋼、立方晶窒化ホウ素、又はダイヤモンドの基体及び被膜を含む、被覆された切削工具を製造するための方法において、前記被膜が単数又は複数の耐熱化合物層の構造を含んで成り、 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子サイズをもつ細粒化された結晶質 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から成る少なくとも1つの耐熱層が、被覆されつつある工具本体の材料に応じて $400\sim 700$ の範囲内の基体温度で、少なくとも 10 W/cm^2 の、時間平均当たりのマグネトロン標的出力密度で、かつ $10\sim 100\text{ kHz}$ に設定されたパルス周波数で希ガス及び反応性ガスの混合物の中で反応性双極パルスマグネトロンスパッタリング技術によって被着させられる方法であって、

- 双極パルスバイアス電圧が基体に印加されること、
 - 反応性ガスの流量は、マグネトロン放電のインピーダンスが、完全に酸化物被覆された標的電極の間の放電焼成のインピーダンスの $150\%\sim 250\%$ の間にくるような値に設定されること、
 - 個々の各基体上への衝突粒子の流束が繰り返し中断されること、
 - 被着は、静止配置された基体を基準にして少なくとも 1 nm/秒 の速度で発生すること、
- を特徴とする方法。

【請求項 2】

反応性双極パルスマグネトロンスパッタリング技術を実行するパルス周波数 $20\sim 50\text{ kHz}$ で行

なうことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

基板温度が 500 ~ 600 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

希ガスがアルゴンであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

反応性ガスが酸素であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

- 基体に印加される双極パルスバイアス周波数が 0.1 ~ 10 kHz に設定されること
 - 基体上の正のバイアス電圧パルスの持続時間が、負のバイアス電圧パルスの持続時間に等しいこと、
 - 印加された双極バイアス電圧が、電圧レベル及びパルス持続時間といったパラメータのうちの少なくとも 1 つに関して両方の極性について非対称であること、
 - 各パルス内のバイアス電圧の最大値が、20 V ~ 200 V に設定されること、
- を特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

基体に印加される双極パルスバイアス周波数が 1 ~ 5 kHz に設定されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

基体上の正のバイアス電圧パルスの持続時間が、負のバイアス電圧パルスの持続時間の 5 分の 1 ~ 20 分の 1 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

各パルス内のバイアス電圧の最大値が 50 V ~ 100 V に設定されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

基体上の衝突粒子の流束の繰返し中断が 1 分あたり 0.1 ~ 10 の頻度で周期的に発生し、流束の中断持続時間が、全周期の持続時間の少なくとも 10 % であることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

衝突粒子の流束の繰返し中断が非周期的に起こることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

付加的な非アルミナ層が同様に、物理的蒸着 (PVD) プロセスによって被着させられることを特徴とする請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

付加的な非アルミナ層が同様に、パルスマグネトロンスパッタリングによって被着させられることを特徴とする請求項 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

全ての層が真空中断なく同じコーティング機内で被着させられることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、金属機械加工用の切削工具上に反応性マグネトロンスパッタリング技術を用いて少なくとも一層の微結晶質 γ - Al_2O_3 を被着する改良型方法に関する。

【0002】

例えば、金属機械加工において使用される超硬合金切削工具については、周期律表の第 IV, V 及び VI 群からの遷移金属又はケイ素、ホウ素及びアルミニウムのいずれかの中から選択された金属を用いた金属の酸化物、炭化物又は窒化物の薄く硬い表面層を施すことによ

10

20

30

40

50

って、工具の刃の摩耗耐性を著しく増大させることができるというのは周知の事実である。被膜の厚みは通常 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の間で変動し、かかる被覆を施すための最も広く用いられている技術は、PVD 及び CVD (化学蒸着) である。同様に、金属の炭化物及び窒化物の層の上面に Al_2O_3 といったような純粋セラミクス層を塗布することによって切削工具の性能をさらに改善できるということも知られている (米国特許第 5,674,564 号及び米国特許第 5,487,625 号)。

【0003】

アルミナ層で被覆された超硬合金の切削工具は 20 年以上にわたり市販されてきた。通常利用される CVD 技術には、高温に保たれた基体表面上に反応性ガスの雰囲気から材料を被着させることが関与する。 Al_2O_3 は、酸素原子の hcp (六方最密) 積層を伴って「 α -系列」と呼ばれる α (アルファ), κ (カッパ) 及び χ (カイ) といったような複数の異なる相へ、そして酸素原子の fcc (面心立方) 積層を伴って「 γ -系列」と呼ばれる γ (ガンマ), θ (シータ), η (イータ) 及び δ (デルタ) へと結晶化する。従来の CVD 温度である $1000 \sim 1050$ で超硬合金上に被着された CVD 被覆において最も頻繁に発生する Al_2O_3 相は、安定アルファ及び準安定カッパ相であるが、場合によっては準安定シータ相も観察された。

【0004】

α -, κ 及び χ 又は θ 相の CVD Al_2O_3 被膜は、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子サイズ及びファセットが良好な粒子構造をもつ完全に結晶質のものである。

約 1000 という本質的に高い被着温度のため、超硬合金基体上の CVD Al_2O_3 被膜内の全応力は引張り応力となり、そのため、全応力は、基体と被膜との間の熱膨張率の差によりひき起こされる熱応力により支配され、被着プロセス自体に起因し圧縮的なものである固有の応力よりも少ない。引張り応力は、 Al_2O_3 の破断限界を上回り、被膜の広範なひびわれをひき起こしかくして、例えば冷却液中の腐食性化学物質が被膜内のひびわれを拡散経路として活用しうる湿式機械加工における切削刃の性能を劣化させる可能性がある。

【0005】

一般に、CVD で被覆された工具は、乾燥又は湿潤切削条件下でのさまざまな鋼及び鋳鉄の機械加工の時に非常に優れた性能を示す。しかしながら、例えば鋭利な切削刃が必要とされる穴あけ、突っ切り及びネジ切りその他の作業の場合のように PVD 被覆された工具がより適したものである、切削作業又は機械加工条件も数多く存在する。このような切削作業は往々にして「PVD 被覆された工具の応用分野」と呼ばれる。

【0006】

プラズマを利用した CVD 技術である PACVD は、熱 CVD 温度に比較して低い基体温度で被膜を被着させかくして熱応力の支配を回避することを可能にする。ひびわれの無い薄い Al_2O_3 PACVD フィルムが $450 \sim 700$ という基体温度で超硬合金上に被着されてきた (DE 4110005, DE 4110006, DE 4209975)。 Al_2O_3 を被着させるための PACVD プロセスには、例えば AlCl_3 といったような Al ハロゲン化合物と例えば CO_2 といった酸素供与体の間の反応が含まれ、この化学反応は不完全であることから、 Al_2O_3 被膜内に塩素が捕獲され、その含有率は 3.5% にもなり得る。その上、これらの PACVD Al_2O_3 被膜は、一般に、結晶質アルファ及び χ 又はガンマ Al_2O_3 相以外に、高含有率のハロゲン不純物と組合わさって前記被膜の化学的及び機械的特性を両方共劣化させひいては被膜材料を工具材料として最適化されていないものにしてしまう実質的な量の非晶質アルミナで構成されている。

【0007】

本発明の分野は、特に、金属機械加工において用いられる PVD Al_2O_3 被覆された切削工具の技術に関するものである。

耐熱性薄膜を切削工具上に製造する能力をもつ PVD 技術はいくつか存在するが、最も確立された方法は、イオンめっき、DC 及び RF - マグネトロンスパッタリング、アーク放電蒸発、IBAD (イオンビーム被着) 及び活性化反応性蒸発 (ARE) である。各方法

10

20

30

40

50

には独自の長所があり、ミクロ構造／粒子サイズ、硬度、応力状態、下部基体に対する固有の凝集及び付着といったような生成された被膜の固有の物性は、選ばれた特定のPVD方法に応じて変動し得る。400～500 といった標準的PVD温度で Al_2O_3 をPVD被着する初期の試みは、切削工具上に適用された場合に摩耗耐性の著しい改善を全く提供しない非晶質アルミナ層を結果としてもたらした。HFダイオード又はマグネトロンスパッタリングによるPVD被着は、基体温度が1000 という高温に保たれた場合のみ結晶質 $\alpha - Al_2O_3$ を結果としてもたらした(Thornton and Chim, Ceramic Bulletin, 56(1977)504)。同様に、 Al_2O_3 を被着させるためにARE方法を応用することは、基体温度が1000 前後である場合にのみ、十分に密度の高い硬質の Al_2O_3 被膜を結果としてもたらした(Bunshab and Schramm, Thin Solid Films, 40(1977)211)。

10

【0008】

DD252205及びDE19518779で開示されている双極パルスDMS技術(デュアルマグネトロンスパッタリング)の発明により、 Al_2O_3 といったような断熱層を被着する機会が広い範囲で開かれ、さらに、この方法により500°～800 の範囲内の基体温度で結晶質 Al_2O_3 層を被着することが可能となった。双極デュアルマグネトロシステムにおいては、2つのマグネロンが、陽極及び陰極として交互に作用し、従って長いプロセス時間にわたり金属陽極を保存することができる。充分高い周波数では、断熱層上で考えられる荷電は抑制され、そうでなければ問題の多い「アーク発生」の現象は制限されることになる。従って、DE19518779に従うと、DMSスパッタリング技術は、800 未満の基体温度において高品質で十分な付着力をもつ結晶質 $\alpha - Al_2O_3$ 薄膜を被着させ生成する能力をもつ。0.2～2 μm の間で変動する標準的 α 粒子サイズをもつ「 $\alpha - Al_2O_3$ 層」は、 Al_2O_3 多形の「 γ -系列」からのガンマ(γ)相をも部分的に含有することができる。被膜内の γ 粒子のサイズは、 α 粒子のサイズよりもはるかに小さい。 $\gamma - Al_2O_3$ 粒子サイズは、標準的に0.05～0.1 μm の間で変動する。 γ 及び α 相の両方の修正が発見された Al_2O_3 層においては、 $\gamma - Al_2O_3$ 相は、(440)集合組織で好ましい成長配向を示した。DE4209975の中で記述されているPACVDといった先行技術のプラズマ被着技術と比べると、新しいパルスDMS スパッタリング被着方法は、例えば塩素などのハロゲン原子といった不純物が Al_2O_3 コーティング内に全く取込まれていないという、決定的かつ重要な利点を有する。

20

30

【0009】

本発明に従うと、旋削(ネジ切り及び突っ切り)、フライス削り及び穴あけといったような金属機械のための切削工具上で400～700 , 好ましくは500～600 の基体温度でパルスマグネトロンスパッタリングを行なうことにより、硬く摩耗耐性のある $\gamma - Al_2O_3$ を被着させる改良型の方法が提供される。前記切削工具は、超硬合金、サーメット、セラミクス、高速度鋼といったような硬質材料又は立方晶窒化ホウ素及び/又はダイヤモンドといったような超硬質材料の本体を含んで成る。 $\gamma - Al_2O_3$ 層は、0.1 μm 未満の粒子サイズをもつ高品質で高密度の細粒化された結晶質 Al_2O_3 から成り、これらは事実上ひびわれ及びハロゲン不純物を含んでいない。

40

【0010】

$\gamma - Al_2O_3$ 層は、単数又は複数の耐熱化合物層から成る摩耗耐性ある被膜の中に含まれていてよく、ここで $\gamma - Al_2O_3$ -層は好ましくは最も外側の層であり、工具本体と Al_2O_3 層の間に最も内側の層が存在する場合にはそれは、Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Tr, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素を用いた金属の窒化物、炭窒化物及び/又は炭化物で構成されている。

【0011】

当該技術分野の現状とは対照的に、本発明に従った $\gamma - Al_2O_3$ -層はさらに、きわめて平滑な表面仕上げを工具の切削刃に与え、これは先行技術の $\alpha - Al_2O_3$ 被覆された工具と比べて、同じく機械加工中の工作物の表面仕上げの改善という結果ももたらす。非常に平滑な表面仕上げは、被膜の非常に細かい結晶度のためであることができる。「

50

γ - Al_2O_3 」層は同様に、 θ 、 δ 及び η といったような「 γ -系列」からのその他の相をも部分的に含むことができる。

【0012】

本発明に従った結晶質 γ - Al_2O_3 は〔440〕の方向で、強い集合組織をもつ。集合組織係数TCは以下の式で定義づけできる：

$$TC(hkl) = [I(hkl)/I_0(hkl)] \{ [1/n] \sum [I(hkl)/I_0(hkl)] \}$$

なお式中、 $I(hkl) = (hkl)$ 反射の測定上の強度であり； $I_0(hkl) = AS$ TM標準粉末パターン回折データからの標準強度であり； n = 計算に用いられた反射回数である。

【0013】

使用された (hkl) 反射は (111) 、 (311) 、 (222) 、 (400) 及び (440) であり、 $TC(hkl) > 1$ である場合にはつねに $[hkl]$ 方向に集合組織がある。 $TC(hkl)$ の値が大きくなればなるほど、集合組織はより顕著なものとなる。本発明に従うと、 (440) 結晶面の1群についてのTCは1.5よりも大きい。

【0014】

本発明に従った非常に細粒化された γ - Al_2O_3 で被覆された超硬合金切削工具を鋼又は鋳鉄の機械加工で使用した場合、先行技術に比べいくつかの重要な改良が見られた。驚くべきことに、より粗で熱力学的に安定した α - Al_2O_3 相の部分を含まないPVD γ - Al_2O_3 は、或る種の金属機械加工作業において、1000 前後の温度で被着されたより粗なCVD α - Al_2O_3 被膜内でみられる摩耗耐性に等しい摩耗耐性を示す。さらに、細粒化されたPVD γ - Al_2O_3 被膜は、先行技術のPVD被膜に比べはるかにすぐれた摩耗耐性を示す。これらの観察事実は、切削性能を著しく改善しPVD被覆された工具の工具寿命を延ばす可能性を開くものである。低い被着温度は同様に、高速度鋼工具上でPVD γ - Al_2O_3 被膜を被着することも可能にする。

【0015】

切削性能におけるさらなる改善は、本発明に従った γ - Al_2O_3 で被覆された切削工具の刃が、US5,861,210で開示されたようにSiCに基づくようなブラシでの刃ブラシがけ又は穏やかなウェットブラスト法により処理される場合に予測できる。

本発明に従った合計被膜厚みは、非 Al_2O_3 層の厚みが0.1 ~ 10 μm 好ましくは、0.5 ~ 5 μm の間で変動している状態で、0.5 ~ 20 μm 好ましくは1 ~ 15 μm の間で変動する。細粒化された γ - Al_2O_3 被膜は同様に、切削工具基体上に直接被着させることもでき、前記 γ - Al_2O_3 の厚みはそのとき0.5 ~ 15 μm 好ましくは1 ~ 10 μm の間で変動する。同様にして、 Al_2O_3 層の上面上には、Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素との金属窒化物及び/又は炭化物のさらなる層も被着できる。

【0016】

本発明に従った γ - Al_2O_3 層は、好ましくはアルゴン及び酸素である少なくとも1つの反応性ガスと少なくとも1つの希ガスの混合物及びアルミニウム標的を用いて、400 ~ 700 , 好ましくは500 ~ 600 の基体温度でパルスマグネトロンスパッタリングによって被着される。パルスマグネトロンスパッタリングプロセスを実施するための好ましい1つの解決法は、デュアルマグネトロンスパッタリング(DMS)の利用である。さらに、本発明に従った方法は、各々の個々の基体上に衝突する粒子の流束の繰り返し中断をその特徴としている。この流束は、中性原子、イオン、電子、光子などで構成される。これらの中断は再核形成プロセスをひき起こし、その結果、 γ - Al_2O_3 層のひじょうに細粒化された構造が観察されることになったと思われる。流束の前記繰り返し中断を実現する1つの容易な方法は、マグネトロンの前で回転する円筒形バスケット上に基体を固定し、かくして基体がプラズマ被着ゾーン内及びそれから外へと移動するようにすることにある。かかる繰り返し中断の頻度は1分あたり0.1 ~ 10回である。衝突粒子の流束の中断の持続時間は、全周期の持続時間の少なくとも10%である。代替的には、衝撃粒子の流束の繰り返し中断は、非同期的に起こる。この方法のさらなる特徴は、マグネトロ

10

20

30

40

50

ン放電のインピーダンスが完全に酸化物被覆された標的電極の間の放電焼成のインピーダンスの150%~250%の間にくるような値に、反応性ガスの流量を設定するという点にある。標的のこの完全に酸化物被覆された状態は、大幅に減少した被着速度及びプラズマの発光スペクトル内の酸素ラインの存在によって表わされる。さらに、 γ - Al_2O_3 層のミクロ構造及び相組成の改善は、被着中に基体に対し双極パルスバイアス電圧を印加することによって達成されることになる。この双極バイアス電圧は好ましくは、電圧レベル及びパルス持続時間というパラメータのうちの少なくとも1つに関して両方の極性について非対称的である。こうして、成長する断熱層の循環的放電に必要なイオン及び電子の交互の流束が導かれる。好まれるのは、1~5 kHzの範囲内の周波数で20~200, 好ましくは50~100 Vの間のバイアス電圧レベルである。被着配置の幾何学的条件に応じて、電圧レベル及びパルス持続時間というパラメータに関する非対称的バイアスパルス発生が有用でありうる。この場合には、正の極性の持続時間は負の極性の持続時間よりも著しく短かいか又は多くともそれに等しいものでなくてはならない。好ましくは、パルスバイアス周波数は、100 Hz~10 kHz好ましくは1 kHz~5 kHzの範囲内にあり、基体の正の極性の持続時間は、負の極性の持続時間の好ましくは5分の1~20分の1以下である。マグネトロン標的出力密度は、時間平均で少なくとも10 W/cm²である。

【0017】

Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素を用いた金属窒化物及び/又は炭化物及び/又は窒炭化物を含む、本発明に記述した層(単複)は、PVD技術、CVD及び/又はMTCVD技術(中温化学蒸着)によって被着させることができる。

実施例 1

A) イオンめっき技術により約2 μm のTiN層が被覆された10重量%のCoと残りの部分WCの組成をもつR166. OG-16MM01-150型式の市販の超合金ネジ切り用インサート。

【0018】

B) A)からのTiNのコーティングを受けた工具に、パルスマグネトロンスパッタリング技術を用いた別の実験において1 μm の細粒化 γ - Al_2O_3 層で被覆を施した。被着温度は650 に設定した。アルゴンと酸素から成る気体混合物の合計圧力は1.5 μbar に設定した。反応性マグネトロン放電の作用点は、放電のインピーダンスが、使用されたDMSの完全に酸化物被覆された標的電極を用いて測定されたインピーダンスの200%に設定されるような要領で、酸素流量により制御した。各々の個々の基体に向かったの粒子流束の繰り返し中断は、被着中DMSの前で基体とシールドの配置を回転させることによって実現した。被着プロセス中、両方の極性について50 Vの矩形双極パルスバイアス電圧及び5 kHzの周波数を、基体に対し加えた。

 フロントページの続き

- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 シルラー, ジークフリート
ドイツ連邦共和国, デー - 0 1 1 2 9 ドレスデン, プラットライテ 1 7
- (72)発明者 ゲーディッケ, クラウス
ドイツ連邦共和国, デー - 0 1 3 0 7 ドレスデン, プファイファーハンスシュトラーセ 7 8
- (72)発明者 フィーツケ, フレット
ドイツ連邦共和国, デー - 0 1 1 2 7 ドレスデン, ライスニーガー シュトラーセ 6 3
- (72)発明者 ツィビツキ, オラフ
ドイツ連邦共和国, デー - 0 9 5 9 9 フライベルク, ヨット . - エス . - バッハ - シュトラーセ 6
- (72)発明者 ショーストランド, マッツ
スウェーデン国, エス - 1 6 4 7 8 キスタ, イマトラガタン 3 2 8
- (72)発明者 リュンベルイ, ビョーホルン
スウェーデン国, エス - 1 2 2 4 4 エンスケデ, クルストータルベージェン 9 6

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 4 3 9 9 3 (J P , A)
O. Zywitzki, G. Hoetzschi, F. Fietzke and K. Goedicke, 「Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited, Surface and Coatings Technology, 米国, ELSEVIER, 1 9 9 6 年 7 月, vol.82, No.1/2, p169-175
O. Zywitzki, G. Hoetzschi, 「Influence of coating parameters on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited, Surface and Coatings Technology, 米国, ELSEVIER, 1 9 9 6 年 1 2 月, vol.86-87, p640-647

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C23C 14/00 ~ 14/58