

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

W O 2013/089254 A 1

(43) 國際公開日

2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013)

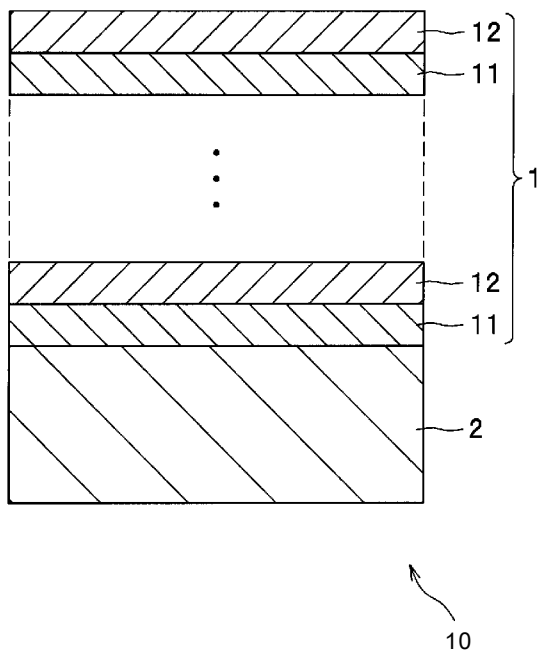
W P O | P C T

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 国際特許分類：
C23C 14/06 (2006.01) B23C 5/16 (2006.01)
5 2 3B 27/74 (2006.01)</p> | <p>(74) 代理人：磯野 道造 (ISONO Michizo); 〒1020093 東京都千代田区平河町2丁目7番4号 砂防会館別館内 磯野国際特許商標事務所気付 Tokyo (JP).</p> |
| <p>(21) 国際出願番号： PCT/JP2012/082575</p> | <p>(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.</p> |
| <p>(22) 国際出願日： 2012 年 12 月 14 日 (14.12.2012)</p> | <p>(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).</p> |
| <p>(25) 国際出願の言語： 日本語</p> | |
| <p>(26) 国際公開の言語： 日本語</p> | |
| <p>(30) 優先権データ：
特願 201-1-274956 201 1 年 12 月 15 日 (15.12.201 1) JP
特願 201-1-274960 201 1 年 12 月 15 日 (15.12.201 1) JP</p> | |
| <p>(71) 出願人：株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP). イスカーリミテッド (SCAR LTD.) [IL/IL]; 24959 イスラエル 2 4 9 5 9 テフエン (番地なし) ピー・オー・ボックス 1 1 Tefen (IL).</p> | <p>(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).</p> |
| <p>(72) 発明者：山本 兼司 (AMAMOTO Kenji). アル
ビール エー レイヤス (Albir A. Lavyous).</p> | |

(54) Title: MULTILAYER HARD COATING FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

5

(54) 発明の名称 : 多層硬質皮膜およびその製造方法



(57) Abstract: Provided is a multilayer hard coating film which enables the extension of a service life of a member. A multilayer hard coating film (1) which is formed on the surface of a base (2), said hard coating film (1) being characterized in that a layer (A) (11) comprising $Ti_{1-x}Si_x(B_pCqN_r)$ [wherein $0.05 \leq x \leq 0.4$, $p \geq 0$, $q \geq 0$, $r > 0$, $p+q+r = 1$] and a layer (B) (12) comprising at least one component selected from the group consisting of $Ti_{1-a}bBa_cgNb$ [wherein $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0.25 \leq b \leq 0.6$, $0 \leq c \leq 0.5$], $Si_{1-c}dCn_d$ [wherein $0.2 \leq c \leq 0.5$, $0.25 \leq d \leq 0.5$], $B_{1-e}fCn_f$ [wherein $0.03 \leq e \leq 0.25$, $0.3 \leq f \leq 0.55$], TiB_2 , SiC and B_4C are laminated alternately on the above-mentioned surface.

(57) 要約 : 部材の長寿命化を図ることのできる多層硬質皮膜を提供する。基材 (2) の表面に形成される多層硬質皮膜 (1) であって、 $Ti_{1-x}Si_x(B^pC^qN^r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p+q+r=1$] からなる A 層 (11) と、 $Ti_{1-a-g-b}B_aSi_bN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.25$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c-d}C^cN^d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e-f}C^eN^f$ [た

し、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$ 、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも1種からなるB層(12)と、が前記表面上に交互に積層されていることを特徴とする。

2013 08 25 A1



添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

明 細 書

発明の名称 : 多層硬質皮膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成型用の金型、パンチなどの耐摩耗性が必要とされる治工具および機械部品などの、他の部材と摺動する摺動部材や金属切断過程に用いられる切削工具などの基材の表面に形成される少なくとも $Ti_{1-x}Si_x(B_pC_qN_r)$ の層を含む多層硬質皮膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002])

摺動部材や切削工具などの基材の表面には、耐摩耗性を向上させて工具寿命を延ばすため、例えば、 TiB_2 、 B_4C 、 SiC などの素材を用いて積層された皮膜（被膜）が形成されることが一般的に行われている。これらの素材を用いて形成された皮膜はいずれも極めて硬い（ $\sim 40\text{ GPa}$ ）ため、硬質皮膜や多層硬質皮膜（前記した層を複数積層させたものを特にこのように呼んでいる。）などと呼ばれている。基材に形成された TiB_2 、 B_4C および/または SiC の一層を含んだ多層を有する皮膜は多層硬質皮膜である。 TiB_2 、 B_4C 、 SiC の少なくとも一層により硬質皮膜や多層硬質皮膜を形成する技術が特許文献1～5に記載されている。

[0003] 特許文献1には、立方晶窒化ほう素基超高压焼結材料からなる工具基体の表面に、 TiB_2 層と、 TiB_2 相および TiN 相の2相混合層と、 $TiAlN$ 層とを順に積層してなる多層硬質皮膜を形成する旨が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、所定の直径と長さを有する繊維状の粒が切削工具の表面に対して垂直に配向した繊維状微細組織を有する少なくとも1層の TiB_2 層を含む硬質皮膜を基材の表面に形成する旨が記載されている。

[0005] 特許文献3には、立方晶窒化ほう素基超高压焼結材料からなる工具基体の表面に、 BCN 層と、 B_4C 層と、 $TiAlN$ 層とを順に積層してなる多層硬質皮膜を形成する旨が記載されている。

[0006] 特許文献4には、基材の表面にSiCからなる硬質皮膜を形成する旨が記載されている。

[0007] 特許文献5には、基材の表面に形成する4A族元素、5A族元素、6A族元素およびAlからなる群の中から選択される1種以上の元素の窒化物または炭窒化物を主成分とする硬質皮膜中に、 B_4C 、BN、 TiB_2 、 TiB 、 TiC 、WC、SiC、 SiN_x ($x = 0.5 \sim 1.33$) および Al_2O_3 よりなる群から選択される少なくとも1種の超微粒化合物を含ませる旨が記載されている。

[0008] 特許文献1～5に開示されている皮膜は、高い硬度および耐摩耗性を有し、積層硬質皮膜のその他の特徴を改善したものである。さらに、硬質皮膜と基材とでは硬さの差が基材への硬質皮膜の密着性を悪くしており、基材の表面から多層硬質皮膜が剥離等してしまうため、部材の長寿命化を十分に図ることができるとは限らないという問題がある。

[0009] このような問題に対して、特許文献1では、立方晶窒化ほう素基超高压焼結材料を使用することにより基材への硬質皮膜の密着性を改善し、摺動部材の長寿命化を図っている。また、特許文献3では、立方晶窒化ほう素基超高压焼結材料からなる工具基体の表面と B_4C 層の間にBCN層を形成することにより密着性をさらに改善し、摺動部材の長寿命化を図っている。特許文献5では、硬質皮膜中に TiB_2 、 B_4C 、SiCなどを含ませることにより密着性を改善し、摺動部材の長寿命化を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1 : 特開2010—228032号公報

特許文献2 : 特許第4184691号公報

特許文献3 : 特開2010—207922号公報

特許文献4 : 特開2007—090483号公報

特許文献5 : 特許第3914687号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[00 11] しかし、特許文献 1～5 に記載されている TiB_2 層および B_4C 層には、硬さに優れているものの、耐酸化性はそれほど高くないという欠点がある。そのため、 TiB_2 層または B_4C 層によって被覆された部材は、摺動時の高温によって部材が酸化劣化してしまい、部材の長寿命化（例えば、切削工具等であれば工具寿命）を十分に図ることができないという問題がある。

また、特許文献 4、5 に開示されている SiC 層には、硬さおよび耐酸化性に優れているものの、基材との密着性が低いという欠点があるとされている。そのため、部材の長寿命化を図ることができないという問題がある。

[00 12] 本発明は前記状況に鑑みてなされたものであり、摺動部材や金属加工切断工具などの基材の長寿命化を図ることのできる多層硬質皮膜およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[00 13] (1) 本発明は、基材の表面に形成される多層硬質皮膜であって、 $Ti_{1-x}Si_x(B_pC_qN_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなる A 層と、 $Ti_{1-a-g-b}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c-d}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e-f}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$]、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる B 層と、が前記表面上に交互に積層されていることを特徴とする。

ここで、「基材」は、摺動部材や金属切断過程に用いられる切削工具の基材と定義される。「摺動部材」は、治具、モールド、ダイおよびパンチのような機械部品と定義される。また、「部材」は、多層硬質皮膜で被覆された基材と定義される。

[00 14] このように本発明では、高い硬さを有するとともに耐酸化性に優れる A 層と、成膜させると結晶性が低くなりアモルファスに近い構造を有する B 層と、を積層させて多層構造とすることにより、硬質な皮膜（多層硬質皮膜）を

具現している。つまり、A層は、アモルファスに近い構造を有するB層の界面で結晶成長が中断される。そのため、A層の結晶粒径は大きくなり難く、結晶粒が微細化される。結晶粒が微細化されたA層は硬さがより高くなるため、多層硬質皮膜の硬さもより高くなる。よって、A層とB層を複数回積層することで、多層硬質皮膜としての耐摩耗性と耐酸化性を確実に向上させることができ、また、部材の長寿命化を図ることができる。

[001 5] (2) 前記 (1) に記載の多層硬質皮膜は、前記B層のそれぞれが、前記 $T_{a-g-b}B_aC_gN_b$ 、前記 $S_{l-c-d}C_cN_d$ および前記 $B_{-e-T}C_eN_f$ のうちの少なくとも1種で形成されている場合は、前記B層のそれぞれの厚みを2 nm以上50 nm以下、好ましくは、2 nm以上20 nm以下とし、かつ、前記A層のそれぞれの厚みを100 nm以下とするのが好ましい。

[001 6] このようにすると、B層は窒素 (N) を所定量含有しているため、潤滑性やA層との密着性に優れているとともに高い硬さを有することができる。また、所定の厚みでA層を有しているので、B層の結晶粒が微細化され、硬さを高くする効果が得られる。よって、多層硬質皮膜としての耐摩耗性と耐酸化性を確実に向上させることができる。その結果、部材の長寿命化を図ることができる。

[001 7] (3) 前記 (1) に記載の多層硬質皮膜は、前記B層のそれぞれが、前記 T_iB_2 、前記 S_iC および前記 B_4C のうちの少なくとも1種で形成されている場合は、前記B層のそれぞれの厚みを少なくとも50 nmとし、かつ、前記A層の厚みを少なくとも100 nmとし、さらに、前記表面上に前記A層と前記B層をこの順で交互に1回以上繰り返して積層されているのが好ましい。

[001 8] このようにすると、A層は耐酸化性に優れており、B層ほどではないが十分高い硬さを有している。また、A層は、B層および基材との密着性が良好であるため、B層と基材の間に所定値以上の厚みを有するA層を介在させることによって、B層と基材の密着性を改善することができる。また、B層は極めて硬く、耐摩耗性に優れている。

[0019] (4) 前記 (2) に記載の多層硬質皮膜であって、積層された前記 A 層と前記 B 層の厚みの合計が少なくとも 500 nm であり、(5) 前記 (3) に記載の多層硬質皮膜であって、積層された前記 A 層と前記 B 層の厚みの合計が少なくとも 500 nm である。

このようによれば、A 層と B 層を複数回積層し、その厚みの合計を所定値以上 (少なくとも 500 nm) とすることで、多層硬質皮膜としての耐摩耗性と耐酸化性を確実に向上させることができる。その結果、部材の長寿命化を図ることができる。

[0020] (6) 任意に、前記 (3) に記載の多層硬質皮膜は、前記 B 層のうちの少なくとも一層がさらに窒素を含んでいる。

[0021] このように窒素を含む B 層とすると、潤滑性が向上するため、部材の長寿命化を図ることができる。

[0022] (7) 本発明の他の態様では、前記 (3) に記載の多層硬質皮膜は、前記表面上に 1 つの前記 A 層を配置し、この A 層上に 1 つの前記 B 層を配置する。

[0023] このような多層硬質皮膜とすれば、積層界面が小さくなる。そのため、密着性が低下し難く、部材の長寿命化を図ることができる。

[0024] (8) 前記 (1) に記載の多層硬質皮膜は、前記基材と、A 層と B 層をこの順で交互に 1 回以上繰り返して積層した多層硬質皮膜のうちの最下層となる A 層との間に、 $M_{1-y}A_1(B_aC_bN_cO_d)$ [ただし、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、M は周期表の 4 A 族元素、5 A 族元素、6 A 族元素、Si および Y から選ばれる 1 種以上の元素] を含んでなる下地層が形成されている。

[0025] (9) 前記 (8) に記載の多層硬質皮膜は、前記下地層の組成に関する組み合わせが、 $AlCr(CN)$ 、 $TiAl(CN)$ 、 $TiCrAl(CN)$ 、 $AlCrSi(CN)$ 、 $TiAlSi(CN)$ または $TiCrAlSi(CN)$ であるのが好ましい。

[0026] このように、基材の表面上に (8) や (9) に記載した下地層を形成すると、基材の表面と、A 層と B 層をこの順で交互に 1 回以上繰り返して積層し

た多層硬質皮膜のうちの最下層となるA層との密着性をさらに向上させることができる。その結果、基材のより更なる長寿命化を図ることができる。

[0027] (10) 前記(1)から(9)のいずれか1つに記載の多層硬質皮膜は、前記基材が切削工具であり、(11) 前記(1)から(9)のいずれか1つに記載の多層硬質皮膜は、前記基材が摺動部材である。

[0028] (12) 前記(1)から(9)のいずれか1つに記載の多層硬質皮膜は、前記A層と前記B層を交互に含んでなる。

[0029] このようにすると、多層硬質皮膜としての耐摩耗性と耐酸化性をより確実に向上させることができる。また、A層により、B層と基材の密着性を改善することができ、いずれによっても部材の長寿命化をさらに図ることができる。

[0030] (13) 前記(8)または(9)に記載の多層硬質皮膜は、前記下地層と、前記A層と、前記B層とでなるのが好ましい。

[0031] このようにすると、下地層により基材とA層の密着性をさらに向上させることができる。その結果、部材の長寿命化を図ることができる。

[0032] (14) 前記(6)に記載の多層硬質皮膜において、少なくとも1つの前記B層を、TiBN、SiCN、BCNからなる群のうちの少なくとも1つで形成するのが好ましい。

[0033] このようにすると、多層硬質皮膜は、一または複数のB層がTiBN、SiCN、BCNからなる群のうちの1または複数から選択され、および/または、一または複数のB層がTiB₂、SiC、B₄Cからなる群のうちの1または複数から選択され得る。この場合、B層は、極めて硬く、耐摩耗性に優れており、さらにNを含む場合は潤滑性も優れているため、部材の長寿命化を図ることができる。

[0034] (15) 前記(1)から(3)のいずれか1つに記載の多層硬質皮膜は、前記A層を形成するターゲットを取り付けた真空アーク蒸発源と、前記B層を形成するターゲットを取り付けたスパッタリング蒸発源と、を同一チャンバー内に備える成膜装置を用い、前記チャンバー内で前記真空アーク蒸発源と

前記スパッタリング蒸発源の前を複数回通過するように前記基材を回転させ、前記真空アーク蒸発源と前記スパッタリング蒸発源を同時に放電して前記基材の表面に前記A層と前記B層を複数回積層させたものであるのが好ましい。

[0035] このようにすると、迅速にA層とB層を積層させて多層硬質皮膜を形成させることができるだけでなく、A層とB層の界面での密着性を向上させることができる。

[0036] (16) 本発明は、基材の表面に多層硬質皮膜を形成する多層硬質皮膜の製造方法であって、 $Ti_xS_x(B_pC_qN_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなるA層を形成するA層形成工程と、 $Ti_{a-b}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $S_{1-c}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$]、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも1種からなるB層を形成するB層形成工程と、を行い、前記A層と前記B層を前記表面上に、交互に積層させることを特徴とする。

[0037] このようにすれば、前記(1)に記載した多層硬質皮膜を基材の表面上に形成することができる。

発明の効果

[0038] 本発明によれば、部材の長寿命化を図ることのできる多層硬質皮膜およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1] 本発明の第1実施形態および第2実施形態に係る多層硬質皮膜を説明する模式断面図である。

[図2] 本発明の第3実施形態に係る多層硬質皮膜を説明する模式断面図である。

。

[図3] 本発明の第4実施形態に係る多層硬質皮膜を説明する模式断面図である。

。

[図4] 本発明の第5実施形態に係る多層硬質皮膜を説明する模式断面図である。

[図5] 成膜装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、図1～5を参照して本発明を実施するための形態（実施形態）について詳細に説明する。

本発明は、部材の表面に形成される多層硬質皮膜であり、その第1実施形態および第2実施形態を図1に示す。

図1は、例えば、切削工具や摺動部材などの部材10の断面図であり、部材10の基材2の表面に本実施形態に係る多層硬質皮膜1が形成されている。

本実施形態に係る多層硬質皮膜1は、基材2の表面上に、一層以上のA層11と、一層以上のB層12とが交互に積層されている。

[0041] A層11は、 $T_i \text{Si}_x (B_p C_q N_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなる。

[0042] A層11は、高い硬さと耐酸化性を必要とすることから、前記したように、 $T_{1-x} \text{Si}_x (B_p C_q N_r)$ におけるSi（ケイ素）の原子比Xを0.05～0.4とする必要がある。 $T_{1-x} \text{Si}_x (B_p C_q N_r)$ におけるSiの原子比Xが0.05未満になると耐酸化性が低くなるため部材10の寿命が延びない。また、 $T_{1-x} \text{Si}_x (B_p C_q N_r)$ におけるSiの原子比Xが0.4を超えると非晶質化し、A層11の硬さが低下するため部材10の寿命が延びない。 $T_i \text{Si}_x (B_p C_q N_r)$ におけるSiの原子比Xは0.1～0.3であるのが好ましい。

[0043] また、A層11は窒素（N）を必ず含み、選択的にB（ホウ素）およびC（炭素）を含んでもよい。なお、Bの原子比pは0.3以下、好ましくは0.2以下、Cの原子比qは0.6以下、好ましくは0.4以下である。BおよびCの原子比p、qがともにこれ以下であれば十分な硬さを維持することができる。

[0044] A層11の厚みは、B層12の厚さに比例して以下のようにするのが好ましい。

B層12のそれぞれが、 $Ti_{1-a-g-b}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c-d}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$] および $B_{1-e-f}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$] から選ばれる1種以上からなり、このB層12のそれぞれの厚みが2 nm以上50 nm以下であるとき、A層11のそれぞれの厚みを100 nm以下とするのが好ましい。

図1に示す第1および第2実施形態では、B層12のそれぞれが、 TiB_2 、 SiC および B_4C から選ばれる少なくとも1種からなる場合は、このB層12のそれぞれの厚みを少なくとも50 nmとし、かつ、A層11の厚みを少なくとも100 nmとし、さらに、基材2の表面上にA層11とB層12をこの順で交互に1回以上繰り返して積層する。

[0045] 前記した第1の実施形態の場合、A層11は、後記するようにB層12によって結晶粒が微細化され、硬さを高くする効果（結晶粒微細化効果）を奏することができる。本発明の第1の実施形態においては、A層11とB層12の比を維持するため、A層11の厚みを前記したように100 nm以下とするのが好ましい。A層11の厚みが100 nmを超えるとB層12が発揮するはずの効果が小さくなり、多層膜の優れた硬度、耐酸化性および基材への密着度が得られない。なお、A層11は10～50 nmとし、10～20 nmとする。

[0046] またこの場合、A層11は、基材2とB層12の密着性を改善することができる。そのため、多層硬質皮膜1の最下層は、基材2の表面と、基材2に最も近い最下層のB層12の間にA層11を形成するのが好ましい。

[0047] そして第2の実施形態では、B層12は、第1の実施形態として記載した選択肢から選ばれる1種以上であるので、これらの中から選択される1種類からなるもののほか、適宜に選択される2種類からなるもの、3種類全てからなるものとすることができる。

なお、B層12が、第1の実施形態として記載した選択肢から選ばれる2種類からなる場合としては、組成に関する組み合わせがSiCNとTiBNの場合、SiCNとTiBCNの場合、TiBNとBCNの場合、TiBCNとBCNの場合、BCNとSiCNの場合を挙げることができる。多層硬質皮膜1を構成するB層12が2種類のB層12を含む場合、SiCN、TiBCNおよびBCNのうちの2種類でそれぞれ形成することができ、多層硬質皮膜1を構成するB層12は、例えば、SiCNのB層12とTiBNのB層12とすることもできる。

[0048] また例えば、多層硬質皮膜1の積層は、基材2の表面上にTiSi(BCN)(A層11)/TiBN(B層12)/TiSi(BCN)(A層11)/SiCN(B層12)のようになる。多層硬質皮膜1の積層が少なくとも3種類全てからなるB層12を形成した場合の構成は、基材2の表面上にTiSi(BCN)(A層11)/TiBN(B層12)/TiSi(BCN)(A層11)/SiCN(B層12)/TiSi(BCN)(A層11)/BCN(B層12)のようになる。

[0049] B層12を構成する窒化物、SiCN、TiBN、TiBCNの選択肢のうちTiBN、TiBCNは、硬さは高くないが、このB層12中のホウ素および窒素は、潤滑性を改善し硬さを低くする。然しながら、2nmから50nm、好ましくは、2nmから20nmの膜厚を有するTiBNまたはTiBCNのB層12およびTiSi(BCN)からなるA層11と多層構造を形成することで十分に高い硬さを得ることができる。

[0050] $Ti_{1-a-g-b}B_aC_gN_b$ におけるBの原子比aが0.05~0.5、好ましくは0.2~0.4であると優れた潤滑作用を得ることができるため部材10の寿命を延ばすことができる。 $Ti_{1-a-g-b}BaCgNb$ におけるBの原子比aが0.05未満になると潤滑作用を得ることができず、また、硬さも低下する。そのため、部材10の寿命が延びない。 $Ti_{1-a-g-b}BaC_gN_b$ におけるBの原子比aが0.5を超えると硬さが低下する。そのため、部材10の寿命が延びない。

[0051] また、 $Ti_{1-a-g-b}BaC_gN_b$ におけるNの原子比bが0.25~0.6、好まし

くは 0.3 ~ 0.6 であると、優れた潤滑作用を得ることができる。 $Ti_{1-a-g-b}B_aC_gN_b$ における N の原子比 b が 0.25 未満になると潤滑作用を得ることができず、また、硬さも低下する。そのため、部材 10 の寿命が延びない。

$Ti_{1-a-g-b}BaCgNb$ における N の原子比 b が 0.6 を超えると硬さが低下するため、部材 10 の寿命は改善しない。

[0052] $Ti_{1-a-g-b}BaCgNb$ における C の原子比 g が 0.5 以下であると、高い硬さを得ることができる。 $Ti_{1-a-g-b}BaCgNb$ における C の原子比 g が 0.5 を超えると、当該 B 層 12 中に、金属元素や B と結合していない、未反応の C が析出し、B 層 12 の硬さが低下する。そのため、部材 10 の寿命が延びない。

[0053] B 層 12 を構成する前記した選択肢のうち、SiCN は、Si と N を含むため、A 層 11 の TiSi(BCN) と親和性が高く、密着性に優れる。

[0054] $Si_{1-c-d}C_cN_d$ における C の原子比 g が 0.2 ~ 0.5 であると、高い硬さを得ることができる。 Si^dCcNd における C の原子比 g が 0.2 未満の場合および 0.5 を超える場合のいずれにおいても硬さが低下する。そのため、部材 10 の寿命が延びない。

[0055] また、 $Si_{1-c-d}C_cN_d$ における N の原子比 d が 0.25 ~ 0.5、好ましくは 0.3 ~ 0.5 であると、潤滑作用と高い硬さを得ることができる。 $Si_{1-c-d}C_cN_d$ における N の原子比 d が 0.25 未満の場合および 0.5 を超える場合のいずれにおいても硬さが低下する。そのため、部材 10 の寿命が延びない。

[0056] B 層 12 を構成する窒化物、SiCN、TiBN、TiBCN、BCN の選択肢のうち、BCN の硬さは高くないが、BCN 層中の B および N は潤滑性を改善する。TiSi(BCN) を含む A 層 11 と 2 nm ~ 50 nm の膜厚、より好ましくは 2 nm ~ 20 nm の膜厚を有する BCN の B 層 12 を形成することで十分に高い硬さを得ることができる。

[0057] $B_{1-e-f}C_eN_f$ における C の原子比 e が 0.03 ~ 0.25、より好ましくは 0.1 ~ 0.25 であると、高い硬さを得ることができる。 B^fCeNf における C の原子比 e が 0.03 未満の場合および 0.25 を超える場合のい

れにおいても硬さが低下する。

[0058] また、 $B_{1-f}C_eN_f$ におけるNの原子比fが0.3～0.55、より好ましくは0.4～0.5であると、潤滑作用を得ることができる。 $B^{1-f}CeN^f$ におけるNの原子比fが0.3未満の場合および0.55を超える場合のいずれにおいても硬さが低下する。また、潤滑作用も不十分となるおそれがある。そのため、部材10の寿命が延びない。なお、 $B^{1-f}CeN^f$ におけるNの原子比fは0.05～0.2であるのが好ましい。

[0059] 前記した第1の実施形態におけるB層12の厚みは、既に述べたように20nm以上50nm以下、より好ましくは2nm以上20nm以下である。B層12の厚みをこのような範囲とすると、結晶粒微細化効果によりA層11の硬さを高くすることができる。B層12の厚みが2nm未満になると、隣り合うA層11がうまく制御できず、A層12の結晶粒が十分に微細化されない。そのため、A層12の硬さが低下し、それに応じて多層硬質皮膜1の硬さも低下する。そのため、部材10の寿命が延びないおそれがある。また、B層12の厚みが50nmを超えると、積層部におけるA層11の厚みに対するB層12の厚みの比が大きくなり、多層硬質皮膜1の密着性および耐酸化性が低下するおそれがある。そのため、部材10の寿命が延びないおそれがある。B層12の厚みは2nm以上20nm以下、より好ましくは5nm以上10nm以下である。

[0060] また、第1の実施形態における複数のA層11とB層12が、それぞれ前記した厚みをもって交互に積層されているのが好ましい。

この場合におけるA層11とB層12の繰り返し回数は、例えば、5回以上とすればよいが、15回以上や263回以上などとすることもできる。

第1および/または第2の実施形態における多層硬質皮膜1の積層を構成する各A層11の組成は積層した他のA層11と同じかあるいは異なっており、第1および/または第2の実施形態における多層硬質皮膜1の積層を構成するB層12のそれぞれの組成は積層した他のB層12と同じかあるいは異なる。例えば、第1および/または第2の実施形態における多層硬質皮膜1は、

A / B / A / B とするほか、A / B 1 / A / B 2 / A / B 3 の構造を有する。ここで、A は A 層、B は B 層、B 1、B 2、B 3 は、異なる組成を有した B 層を意味する。さらに、その組成は、B 層 1 2 のそれぞれと異なる。例えば、本実施形態によるそれぞれの多層硬質皮膜 1 は、A / B Γ / B 2' / B 3' / A の構造を含んでいる。ここで、B 1'、B 2'、B 3' は B 層 1 2 の前記した組成の範囲内と異なる組成である層を意味し、B Γ 、B 2'、B 3' 層の全厚は、それぞれの B 層 1 2 の膜厚の前記範囲内である。

[0061] また、前記した第 2 の実施形態の場合、A 層 1 1 は、基材 2 と B 層 1 2 の密着性を改善することができる。A 層 1 1 と B 層 1 2 の厚さの比を維持するために A 層 1 1 の厚みは少なくとも 100 nm とする。それぞれの A 層 1 1 の厚みが第 2 の実施形態において 100 nm 未満となれば、A 層 1 1 の所望の効果はなくなり、基材 2 に対する密着性、耐酸化性および硬さにおける多層膜の優位点は得られない。なお、A 層 1 1 の厚みは 3000 nm 以下とするのが好ましい。

[0062] 言うまでもなく、第 2 の実施形態の場合において奏される A 層 1 1 による基材 2 と B 層 1 2 の密着性改善効果は、A 層 1 1 を多層硬質皮膜 1 の最下層、つまり、基材 2 の表面と最も下層となる B 層 1 2 の間に形成する。第 2 の実施形態の場合において A 層 1 1 を第 1 層としない場合、極めて硬い B 層 1 2 が基材 2 の表面に直接形成されることになるため、密着性が改善しない。

[0063] B 層 1 2 は、第 2 の実施形態の場合として記載した TiB₂、SiC、B₄C の選択肢から選ばれる少なくとも 1 種であり、少なくとも 50 nm の厚みを有する。つまり、B 層 1 2 は、第 2 の実施形態で説明した材料の中から選択される 1 種類からなるもののほか、適宜に選択される 2 種類からなるもの、3 種類全てからなるものとすることができる。

なお、B 層 1 2 が、第 2 の実施形態の場合として記載した選択肢から選ばれる 2 種類からなる場合としては、例えば、SiC と TiB₂ の組み合わせ、SiC と B₄C の組み合わせ、TiB₂ と B₄C の組み合わせを挙げることができる。

B層12は任意に、少なくとも一部に窒素(N)を含ませることができる。つまり、B層12は、TiBN、SiCN、BCN、TiB₂、SiC、B₄Cのうちの1つまたは複数使用して任意に形成することができる。なお、Nの量は、原子比で0.5以下、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。Nの量が原子比で0.5を超えると、硬さが低くなり、部材10の寿命が延びない。

[0064] 例えば、SiCとTiB₂の2種類からなるB層12を形成した多層硬質皮膜1の構成は、基材2の表面上にTiSiN(A層11)/TiB₂(B層12)/TiSiN(A層11)/SiC(B層12)のようにすることができる。また、3種類全てからなるB層12を形成した場合の構成は、基材2の表面上にTiSiN(A層11)/TiB₂(B層12)/TiSiN(A層11)/SiC(B層12)/TiSiN(A層11)/B₄C(B層12)のようにすることができる。

[0065] TiBN、SiCN、BCN、TiB₂、SiCおよびB₄Cから選ばれる少なくとも1種からなるB層12は、極めて高い硬さを有する(〜40GPa)。そのため、B層12を形成することで部材10の耐摩耗性を向上させることができる。部材10の耐摩耗性を確実に向上させるため、前記したようにその厚みは少なくとも50nmとするのが好ましい。第2の実施形態のB層12の厚みが50nm未満になると部材10の耐摩耗性が向上しないおそれがある。なお、B層12の厚みは3000nm以下とするのが好ましい。

[0066] また、第2の実施形態におけるA層11とB層12は、これらの層を基材2の表面上に、この順で交互に1回以上繰り返して積層されているのが好ましい。この場合において、A層11とB層12の積層の繰り返し回数は1回以上であればよく、例えば、2回(合計4層)、4回(合計8層)、7回(合計14層)などとすることができる。

[0067] 図2に示す第3の実施形態は、多層硬質皮膜1が基材2の表面上にA層11とB層12をそれぞれ1層ずつ形成されている。多層硬質皮膜1を図2に示す第3の実施形態のように構成すると、簡易な構成でありながら後述する

実施例で示されるように、基材 2 に対して高い密着性を達成することができ、部材 20 の長寿命化を得ることができる。

[0068] なお、図 2 に示す第 3 の実施形態のように、基材 2 の表面上に A 層 11 と B 層 12 をそれぞれ 1 層ずつ形成する場合にあっては、A 層 11 の厚みは少なくとも 500 nm とするのが好ましく、B 層 12 の厚みは少なくとも 100 nm とするのが好ましい。高い密着性と耐酸化性の両方を確実に得ることができるため、部材 20 の寿命を延ばすことができる。

[0069] なお、第 3 の実施形態に係る多層硬質皮膜 1 においては、A 層 11 と B 層 12 の組み合わせとして、SiC または SiCN を含む B 層 12 とするのが好ましい。このようにすると、B 層 12 に含まれる Si によって A 層 11 の TiSi (BCN) と親和性が高くなり、より密着性を高めることができる。

[0070] 前記した第 1 の実施形態および第 2 の実施形態のいずれにおいても、積層された A 層 11 と B 層 12 の厚みの合計は、部材 10 の長寿命化の観点から 500 nm 以上とする。積層された A 層 11 と B 層 12 の厚みの合計が 500 nm 未満であると、耐摩耗性を発揮する部分が薄くなるため、部材 10 の寿命が延びない。積層された A 層 11 と B 層 12 の厚みの合計が大きいほど部材 10、20 の寿命が延びるが、この効果はおよそ 10 μ m を超えて積層されると延びなくなる。そのため、積層された A 層 11 と B 層 12 の厚みの合計の上限は 5000 nm 程度とするのが好ましい。

[0071] 本発明の第 4 の実施形態および第 5 の実施形態においては、部材 30 や部材 40 の基材 2 と、多層硬質皮膜 1 の A 層 11 と B 層 12 の最下層となる A 層 11 との間に、所定の下地層 13 を形成するのが好ましい。

なお、図 3 に示す第 4 の実施形態では、基材 2 の表面上に形成される A 層 11 と B 層 12 の積層の繰り返し回数が複数回のものを例に示している。また、図 4 に示す第 5 の実施形態では、図 2 の例のように基材 2 の表面上に A 層 11 と B 層 12 をそれぞれ 1 層ずつ形成したものを示している。

[0072] 前記した所定の下地層 13 としては、 $M^a A_{1-y} (B_a C_b N_c O_d)$ [ただし、

$0.05 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、Mは、元素の周期表の4A族元素、5A族元素、6A族元素、SiおよびY（イットリウム）から選ばれる1種以上の元素]からなる層が挙げられる。

[0073] なお、4A族元素としては、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）が挙げられる。5A族元素としては、V（バナジウム）、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）が挙げられる。6A族元素としては、Cr（クロム）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）が挙げられる。

[0074] このような下地層13の組成に関する組み合わせの好ましい例として、AlCr(CN)、TiAl(CN)、TiCrAl(CN)、AlCrSi(CN)、TiAlSi(CN)またはTiCrAlSi(CN)などが挙げられる。なお、これらの中から選択される下地層13は、前記した原子比をもって構成されることはいうまでもない。

[0075] 下地層13の組成に関する組み合わせの好ましい例は前記したとおりであるが、本発明で用いることのできる下地層13はこれらに限定されるものではない。例えば、TiAlN、TiN、AlCrN、TiCrAlN、TiAlSiN、AlCrSiN、TiCrAlSiN、NbAlNまたはHfAlNなどの組み合わせであってもよい。

[0076] 下地層13を形成することによって、基材2へのB層12と最下層となるA層11、ひいては多層硬質皮膜1の密着性を更に高めることが可能となる。かかる下地層13は、硬さと耐酸化性の観点から、前記したように、 $M_{1-y}Al_y$ におけるAl（アルミニウム）の原子比yを $0.05 \sim 0.8$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6$ とするのが好ましい。 M^*Al_y におけるAlの原子比yが 0.05 未満の場合および 0.8 を超える場合ともに、 $M_{1-y}Al_y$ におけるAlの原子比yが前記した数値範囲内である場合と比較して、硬さと耐酸化性が若干劣るため、長寿命化の効果が薄くなる。したがって、下地層13におけるAl（アルミニウム）の原子比yが $0.05 \sim 0.8$ の範囲であれば、部材30や部材40を長寿命化する効果がある。

[0077] 下地層 13、 $M_{1-y}A_1I_y(B_aC_bN_cO_d)$ は、N の原子比 c を $0.5 \sim 1$ とする M の窒化物をベースとするものであり、任意に B、C、O を含有することができる。B の原子比 a は $0 \sim 0.2$ とすることができ、C の原子比 b は $0 \sim 0.4$ とすることができ、O (酸素) の原子比 d は $0 \sim 0.2$ とすることができ、B、C、O をこの原子比で含む場合、基材 2 と最下層となる層、ひいては多層硬質皮膜 1 の密着性をより更に高めることができる。

[0078] 下地層 13 の厚みは、おおむね 50 nm 以上であれば密着性改善の効果を有するが、好ましくは 100 nm 以上であり、より好ましくは 500 nm 以上である。なお、下地層 13 の厚みは 2000 nm 以下とするのが好ましい。

[0079] 以上に説明した多層硬質皮膜 1 は、スパッタリング、蒸着、アーキオンプレーティング、イオンビームデポジションなどの PVD (Physical Vapor Deposition) 法やこれらを適宜に複合させた PVD 法により好適に形成することができる。

[0080] 多層硬質皮膜 1 の製造方法の一実施形態を以下に説明する。

本実施形態に係る多層硬質皮膜 1 の製造方法は、 $Ti_{1-x}S_i(B_pC_qN_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなる A 層 11 を形成する A 層形成工程 (図示せず) と、 $Ti_{1-a-g-b}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c-d}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e-f}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.5$]、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる B 層 12 を形成する B 層形成工程 (図示せず) と、を行い、A 層 11 と B 層 12 を基材 2 の表面上に、交互に積層させるというものである。A 層 11 や B 層 12 などについては既に詳細に説明しているのでここでの説明は省略する。本実施形態に係る多層硬質皮膜 1 の製造方法は、以下に説明する成膜装置によって実施することができる。

[0081] 本発明のいずれの実施形態に係る多層硬質皮膜 1 も図 5 に示す成膜装置 1

00により好適に形成することができる。この成膜装置100は、前記したアーキオンプレーティングとスパッタリングを複合させた装置である。かかる成膜装置100は、A層11を形成するターゲットを取り付けた真空アーキ蒸発源101と、B層12を形成するターゲットを取り付けたスパッタリング蒸発源102と、を同一チャンバー103内に備えている。この成膜装置100によれば、チャンバー103内で基材2を回転させながら真空アーキ蒸発源101とスパッタリング蒸発源102を同時に放電し、基材2の表面にA層11とB層12を積層させることができる。

なお、基材2は、チャンバー103内において回転自在に設けられたステージ105に取り付けることよって回転させることができる。

真空アーキ蒸発源101は、カソード放電型のアーキオンプレーティング蒸発源であれば好適に用いることができる。

スパッタリング蒸発源102は、アンバランスドマグネトロンスパッタリング蒸発源とも呼ばれており、例えば、神戸製鋼所製UBMS202を好適に用いることができる。

なお、図5では、真空アーキ蒸発源101とスパッタリング蒸発源102を2つ備えた成膜装置100を示しているが、これらをそれぞれ3つ備え、かつ交互に配置したものであってもよい。

[0082] 多層硬質皮膜1は、以上のようにして形成されると、A層11とB層12の密着性を高くすることができる。また、基材2を回転させつつ、真空アーキ蒸発源101を放電させてA層11を形成した後に、真空アーキ蒸発源101の放電を止めて、スパッタリング蒸発源102を放電させてB層12を形成することで、A層11とB層12を積層させることができる。なお、A層11とB層12を形成する際に真空アーキ蒸発源101とスパッタリング蒸発源102が同時に放電していてもよい。

[0083] なお、図5に示すように、成膜装置100には、真空ポンプ（図示せず）と、ガス供給機構104と、ステージ105と、前記したヒータ106と、バイアス電源107と、スパッタ電源108と、アーキ電源109とを備え

ている。

[0084] 成膜装置 100 では、実施する成膜プロセスに応じて、Ar、N₂、CH₄などのガスがガス供給機構 104 からチャンバー 103 内に供給される。なお、図 5 に示されている MFC 1~MFC 4 は、マスフローメータである。真空ポンプ (図示せず) によって、チャンバー 103 の内部は、必要な真空度に調節される。ステージ 105 に、A 層 11 および B 層 12 を形成するための基材 2 が取り付けられる。ステージ 105 に取り付けられた基材 2 は、ヒータ 106 によって加熱される。

[0085] 一方のスputタリング蒸発源 102 には、B 層 12 を形成するためのターゲットとして、例えば、TiB₂、SiC および B₄C から選ばれるいずれか 1 種以上が取り付けられる。そして、他方のスputタリング蒸発源 102 には、これと同じかまたは前記選択肢から選ばれる異なるターゲットが取り付けられる。

[0086] 真空アーク蒸発源 101 には、A 層 11 を形成するためのターゲットや、下地層 13 を形成する場合に備えて下地層 13 のターゲットが取り付けられる。

例えば、一方の真空アーク蒸発源 101 には、Ti_{0.8}Si_{0.2}、Ti_{0.95}Si_{0.05}、Ti_{0.9}Si_{0.1}、Ti_{0.7}Si_{0.3}、Ti_{0.6}Si_{0.4} および Ti_{0.7}Si_{0.2}B_{0.1} のいずれかからなるターゲットが取り付けられる。

また、例えば、他方の真空アーク蒸発源 101 には、Ti_{0.5}Al_{0.5}、Ti、Ti_{0.9}Al_{0.1}、Ti_{0.1}Al_{0.9}、Al_{0.5}Cr_{0.5}、Ti_{0.2}Cr_{0.2}Al_{0.6}、Ti_{0.5}Al_{0.47}Si_{0.03}、Al_{0.45}Cr_{0.5}Si_{0.05}、Ti_{0.2}Cr_{0.2}Al_{0.55}Si_{0.05}、Nb_{0.5}Al_{0.5}、Hf_{0.7}Al_{0.3} および (Ti_{0.5}Al_{0.5})_c のいずれかからなるターゲットが取り付けられる。

[0087] バイアス電源 107 によってステージ 105 にバイアス電圧が印加される。このバイアス電圧は、ステージ 105 に取り付けられた基材 2 に印加されることとなる。スputタリング蒸発源 102 から原子、イオンまたはクラスタが発生するように、スputタリング蒸発源 102 の電位がスputタ電源 1

08によって制御される。また、真空アーク蒸発源101から原子、イオンまたはクラスタが発生するように、真空アーク蒸発源101の電位がアーク電源109によって制御される。

[0088] なお、この成膜装置100は、さらに、フィラメント型のイオン源110と、このイオン源110を交流加熱する際に用いられる加熱用交流電源111と、イオン源110に放電を生じさせるための放電用直流電源112とを備えているが、多層硬質皮膜1の形成にあたっては当該イオン源110を用いないで行うことができる。

[0089] また、A層11、B層12および/または下地層13の形成にあたって、これらへのCやNの導入は、前記したガス供給機構104から供給されるN₂やC₂H₄などのガスが分解されることによって行われる。

[0090] 本発明に係る多層硬質皮膜1は、成型用の金型、パンチなどの耐摩耗性が必要とされる治工具および機械部品などの、他の部材と摺動する摺動部材や切削工具などの基材2の表面に形成すると、基材2との密着性に優れており、また、硬さと耐酸化性に優れていることもあり、これらの複合的な効果として、部材10、20、30、40の長寿命化を図ることができる。

実施例

[0091] 以下、本発明の効果を確認した実施例を示して本発明の内容をより具体的に説明する。

[0092] [実施例 A]

実施例Aでは、まず、基材の表面に、以下に説明する種々の皮膜を形成した。基材は、鏡面研磨した超合金製基板（JIS—P種）と、超合金製インサート（ISCAR社製 ADCT 1505 PDFR—HM grade IC28）を用いた。前者の基材上に形成した皮膜は、硬さを評価するために使用し、後者の基材上に形成した皮膜は、工具寿命の評価のために使用した。

[0093] 基材の表面への皮膜の形成は、複数のアークイオンプレーティング蒸発源（直径100mmφ；以下「AIP蒸発源」という。）と、複数のスパッタ

リング蒸発源（直径 6 インチφ ;以下「S P 蒸発源」という。）と、を有する成膜装置を用いて行った。この成膜装置の A I P 蒸発源に表 1～3 の No. A 1～A 73 に示す組み合わせで下地層用ターゲットおよび／または A 層用ターゲットを取り付け、S P 蒸発源に表 1～3 の No. A 1～A 73 に示す組み合わせで B 層用ターゲットを取り付けた。なお、成膜するにあたって、A 層を形成する A I P 蒸発源と B 層を形成するスパッタ蒸発源を交互に配置するように調整した。

[0094] そして、表 4～6 に示す厚み（nm）、A 層と B 層の繰り返し回数、A 層と B 層の厚みの合計（nm）をもって下地層、A 層および B 層を形成した。なお、表 1～3 中の「┐」はターゲットを取り付けていないことを示し、表 4～6 中の「┐」は層を形成していないことを示す。なお、No. A 48、A 66、A 72、A 73 は、スパッタリング蒸発源を 3 つ設けた成膜装置を用いて皮膜を形成した。

[0095]

[表1]

No.	下地層用ターゲット	A層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット
A1	Ti _{0.5} Al _{0.5}	-	-	-	-
A2	-	-	TiB ₂	TiB ₂	-
A3	-	-	B ₄ C	B ₄ C	-
A4	-	-	SiC	SiC	-
A5	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	-	-	-
A6	-	Ti	SiC	SiC	-
A7	-	Ti _{0.95} Si _{0.05}	SiC	SiC	-
A8	-	Ti _{0.9} Si _{0.1}	SiC	SiC	-
A9	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A10	-	Ti _{0.7} Si _{0.3}	SiC	SiC	-
A11	-	Ti _{0.6} Si _{0.4}	SiC	SiC	-
A12	-	Ti _{0.5} Si _{0.5}	SiC	SiC	-
A13	-	Ti _{0.7} Si _{0.2} Bo _{0.1}	SiC	SiC	-
A14	-	Ti _{0.6} Si _{0.1} Bo _{0.3}	SiC	SiC	-
A15	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A16	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A17	-	Ti _{0.7} Si _{0.2} Bo _{0.1}	SiC	SiC	-
A18	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A19	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A20	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A21	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A22	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A23	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A24	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-
A25	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC	-

[表2]

No.	下地層用ターゲット	A層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット
A26	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A27	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A28	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A29	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A30	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A31	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A32	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A33	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A34	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A35	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A36	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A37	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A38	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A39	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A40	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A41	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A42	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A43	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A44	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A45	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A46	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A47	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A48	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
A49	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A50	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-

[0097]

[表3]

No.	下地層用ターゲット	A層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット
A51	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A52	Ti	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A53	Ti _{0.9} Al _{0.1}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A54	Ti _{0.1} Al _{0.9}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A55	Al _{0.5} Cr _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A56	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A57	Ti _{0.5} Al _{0.47} Si _{0.03}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A58	Al _{0.45} Cr _{0.5} Si _{0.05}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A59	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.55} Si _{0.05}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A60	Nb _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A61	Hf _{0.7} Al _{0.3}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A62	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A63	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A64	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	-
A65	Ti _{0.5} Al _{0.5}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	-
A66	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
A67	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A68	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A69	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A70	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A71	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	-
A72	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
A73	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	SiC

[表 4]

No.	下地層	厚み (nm)	A層	厚み (nm)	B層	厚み (nm)	A層とB 層の繰 り返し 回数	A層とB層 の厚みの合 計 (nm)
A1	Ti0.5Al0.5N	4000	-	-	-	-	-	0
A2	-	-	-	-	Ti0.2B0.4No.4	2000	1	2000
A3	-	-	-	-	Bo.45Co.1No.45	2000	1	2000
A4	-	-	-	-	Si0.3Co.3No.4	2000	1	2000
A5	-	-	Ti0.8Si0.2N	2000	-	-	1	2000
A6	-	-	TiN	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A7	-	-	Ti0.95Si0.05N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A8	-	-	Ti0.9Si0.1N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A9	-	-	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A10	-	-	Ti0.7Si0.3N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A11	-	-	Ti0.6Si0.4N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A12	-	-	Ti0.5Si0.5N	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A13	-	-	Ti0.8Si0.2(Bo.1No.9)	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A14	-	-	Ti0.8Si0.2(Bo.3No.7)	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A15	-	-	Ti0.8Si0.2(Co.2No.8)	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A16	-	-	Ti0.8Si0.2(Co.6No.4)	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A17	-	-	Ti0.8Si0.2(Bo.1Co.1No.8)	15	Si0.3Co.3No.4	5	150	3000
A18	-	-	Ti0.8Si0.2N	10	Si0.3Co.3No.4	5	200	3000
A19	-	-	Ti0.8Si0.2N	50	Si0.3Co.3No.4	5	54	3000
A20	-	-	Ti0.8Si0.2N	100	Si0.3Co.3No.4	5	28	3000
A21	-	-	Ti0.8Si0.2N	200	Si0.3Co.3No.4	5	14	3000
A22	-	-	Ti0.8Si0.2N	10	Si0.3Co.3No.4	1	272	3000
A23	-	-	Ti0.8Si0.2N	10	Si0.3Co.3No.4	5	200	3000
A24	-	-	Ti0.8Si0.2N	10	Si0.3Co.3No.4	20	100	3000
A25	-	-	Ti0.8Si0.2N	10	Si0.3Co.3No.4	30	75	3000

[0099]

[表 5]

No.	下地層	厚み (nm)	A層	厚み (nm)	B層	厚み (nm)	A層とB 層の繰 り返し 回数	A層とB層 の厚みの合 計 (nm)
A26	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₁ No ₅	4	157	3000
A27	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₃ No ₅	4	157	3000
A28	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₆ No ₃	4	157	3000
A29	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₄ No ₂	4	157	3000
A30	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₃₅ No ₄₅	4	157	3000
A31	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₁₅ Co ₂ No ₄₅	4	157	3000
A32	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₁ Co ₆ No ₁	4	157	3000
A33	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₂ No ₇	4	157	3000
A34	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₄ Co ₁ No ₅	4	157	3000
A35	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₃ Co ₃ No ₄	4	157	3000
A36	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₂ Co ₆ No ₂	4	157	3000
A37	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₄ Co ₄ No ₂	4	157	3000
A38	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₃ Co ₃ No ₄	4	157	3000
A39	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₂ Co ₂ No ₆	4	157	3000
A40	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₅ No ₅	4	157	3000
A41	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₄₅ Co ₁ No ₄₅	4	157	3000
A42	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₃₅ Co ₃ No ₃₅	4	157	3000
A43	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₇ Co ₁ No ₂	4	157	3000
A44	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₄₅ Co ₁ No ₄₅	4	157	3000
A45	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₂ Co ₂ No ₆	4	157	3000
A46	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	TiO ₂ Bo ₄ No ₄ /Bo ₄₅ Co ₁ No ₄₅	4	157	3000
A47	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	Bo ₄₅ Co ₁ No ₄₅ /SiO ₃ Co ₃ No ₄	4	157	3000
A48	-	-	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₃ Co ₃ No ₄ /TiO ₂ Bo ₄ No ₄ /Bo ₄₅ Co ₁ No ₄₅	4	157	3000
A49	TiO ₅ AlO ₅ N	50	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₃ Co ₃ No ₄	4	157	3000
A50	TiO ₅ AlO ₅ N	500	TiO ₂ SiO ₂ N	15	SiO ₃ Co ₃ No ₄	4	157	3000

[表 6]

No.	下地層	厚み (nm)	A層	厚み (nm)	B層	厚み (nm)	A層とB 層の繰 り返し 回数	A層とB層 の厚みの合 計 (nm)
A51	Ti0.5Al0.5N	2000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A52	TiN	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A53	Ti0.9Al0.1N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A54	Ti0.1Al0.9N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A55	Al0.5Cr0.5N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A56	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A57	Ti0.5Al0.47Si0.03N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A58	Al0.45Cr0.5Si0.05N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A59	Ti0.2Cr0.2Al0.55Si0.05N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A60	Nb0.5Al0.5N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A61	Hf0.7Al0.3N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A62	(Ti0.5Al0.5)Co.2No.8	500	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A63	Ti0.5Al0.5N	2000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4/Ti0.2B0.4No.4	4	157	3000
A64	Ti0.5Al0.5N	2000	Ti0.8Si0.2N	15	Ti0.2B0.4No.4/Bo.45Co.1No.45	4	157	3000
A65	Ti0.5Al0.5N	2000	Ti0.8Si0.2N	15	Bo.45Co.1No.45/Si0.3Co.3No.4	4	157	3000
A66	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4/Ti0.2B0.4No.4/Bo.45Co.1No.45	4	157	3000
A67	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	15	300
A68	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	263	5000
A69	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	26	500
A70	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	52	1000
A71	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4	4	105	2000
A72	-	-	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4/Ti0.2B0.4No.4/Bo.45Co.1No.45	6	157	3000
A73	Ti0.2Cr0.2Al0.6N	1000	Ti0.8Si0.2N	15	Si0.3Co.3No.4/Ti0.2B0.4No.4/Bo.45Co.1No.45	6	157	3000

[0101] これらの層の形成は次のようにして行った。

先ず、洗浄した基材を装置に導入した後、チャンバー内を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下に減圧し、 500°C まで基材を加熱した。その後、Ar（アルゴン）イオンを用いたスパッタクリーニングを実施した。次いで、 N_2 ガスを導入してチャンバー内を 4 Pa にした。

[01 02] この状態で下地層を形成し、または下地層を形成しないままA層とB層を交互に表4～6に示すように形成した。

下地層は、 N_2 ガス存在下（No. A 6 2 においてはさらに少量の C H_4 ガスを導入して）で 150 A の電流値でアーク放電を行って形成した。

そして、チャンバー内にArガスと窒素ガスを流量比 $1 : 1$ で導入して（No. A 1 5 ~ A 1 7 においてはさらに少量の C H_4 ガスを導入して）チャンバー内を 4 Pa とした後、ステージに取り付けた基材を回転させつつアーク放電を短時間実施してA層を薄く形成するとともに、スパッタ放電を 2 kW で行ってB層を薄く形成した。

なお、A層とB層の形成にあたっては、基板の回転速度を $1 \sim 10 \text{ rpm}$ 程度まで変化させたり、各蒸発源への投入電力を変化させたりして、繰り返し回数や各層の厚みを制御した。

[01 03] No. A 1 ~ A 7 3 に記載の条件で皮膜を形成した超合金製基板を用いて硬さを評価し、No. A 1 ~ A 7 3 に記載の条件で皮膜を形成した超合金製インサートを用いて工具としての寿命（工具寿命）を評価した。

[01 04] 硬さは、ピツカース硬度計（荷重 0.25 N ）により測定した。

[01 05] 工具寿命は、皮膜の硬さや耐酸化性、基材と皮膜の密着性、基材の強度など、様々な要因による複合的效果で決定される。よって、工具寿命は切削試験により評価した。切削試験は、皮膜を形成した超合金製インサートをエンドミルに取り付け、下記条件で被削材をドライ旋削することにより行った。ドライ旋削の条件は次のとおりである。

< ドライ旋削の条件 >

被削材 : AISI 316

切削速度 : 180 m/分

送り : 0 . 1 4 m m / 刃

深さ切り込み : 4 . 5 m m

潤滑 : ドライ

[01 06] 硬さと工具寿命の評価を表 7 に示す。なお、表 7 では、N o . A 1 の条件で皮膜を形成した超硬合金製インサートを標準試料とし、この工具寿命を 1 0 0 % とした場合における相対値を示している。つまり、相対値が高いほど長寿命であることを示している。

[01 07]

表 4-1-4 に示す、

No.	硬 さ (GPa)	工 具 寿 命 (%)	備 考
A 1	2 5	1 0 0	従 来 例
A 2	2 5	4 5	比 較 例
A 3	2 3	4 0	比 較 例
A 4	2 5	5 0	比 較 例
A 5	3 5	6 5	比 較 例
A 6	2 3	7 0	比 較 例
A 7	3 2	1 4 5	実 施 例
A 8	3 6	1 5 0	実 施 例
A 9	3 8	1 7 0	実 施 例
A 1 0	3 7	1 5 5	実 施 例
A 1 1	3 6	1 4 5	実 施 例
A 1 2	2 6	6 5	比 較 例
A 1 3	3 8	1 6 5	実 施 例
A 1 4	3 1	1 1 0	実 施 例
A 1 5	3 7	1 6 0	実 施 例
A 1 6	3 0	1 0 5	実 施 例
A 1 7	3 4	1 5 0	実 施 例
A 1 8	3 8	1 7 0	実 施 例
A 1 9	3 5	1 5 5	実 施 例
A20	3 3	1 5 0	実 施 例
A21	2 4	7 0	比 較 例
A22	2 7	6 5	比 較 例
A23	3 8	1 7 0	実 施 例
A24	3 3	1 4 5	実 施 例
A25	2 3	4 5	比 較 例

No.	硬 さ (GPa)	工 具 寿 命 (%)	備 考
A26	2 5	5 5	比 較 例
A27	3 8	1 8 0	実 施 例
A28	2 6	4 5	比 較 例
A29	2 7	7 5	比 較 例
A30	3 7	1 6 5	実 施 例
A 3 1	3 7	1 6 5	実 施 例
A32	2 2	5 5	比 較 例
A33	2 6	6 0	比 較 例
A34	2 8	8 5	比 較 例
A35	3 8	1 8 0	実 施 例
A36	2 4	5 5	比 較 例
A 3 7	2 7	7 0	比 較 例
A38	3 7	1 8 5	実 施 例
A39	2 5	6 5	比 較 例
A40	1 8	2 0	比 較 例
A41	3 8	1 7 5	実 施 例
A42	2 5	6 5	比 較 例
A43	2 6	6 0	比 較 例
A44	3 7	1 6 5	実 施 例
A45	2 4	3 5	比 較 例
A46	3 6	1 6 5	実 施 例
A47	3 5	1 7 0	実 施 例
A48	3 7	1 8 0	実 施 例
A49	3 8	1 9 5	実 施 例
A50	3 8	2 2 0	実 施 例

No.	硬 さ (GPa)
A 51	3 8
A52	3 8
A53	3 8
A54	3 8
A55	3 8
A56	3 8
A57	3 8
A58	3 8
A59	3 8
A60	3 8
A61	3 8
A62	3 8
A63	3 8
A64	3 8
A65	3 8
A66	3 8
A67	3 8
A68	3 8
A69	3 8
A70	3 8
A 7 1	3 8
A72	3 8
A73	3 9

A 6 6、A 6 8 ~ A 7 3 は、本発明の要件を満たしていたので硬さが高く、A 層および B 層を形成しない標準試料（従来例）である N o. A 1 よりも工具寿命が長くなった。

特に、N o. A 4 9 ~ A 6 6、A 6 8 ~ A 7 1、A 7 3 は、基材の表面上に下地層を形成したので、硬さと工具寿命がさらに良い結果となった。中でも、N o. A 4 9 ~ A 5 1、A 5 3、A 5 5 ~ A 6 6、A 6 8 ~ A 7 1、A 7 3 は、 $M_{1-y}A_1y(B_aC_bN_cO_d)$ [ただし、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、M は周期表の 4 A 族元素、5 A 族元素、6 A 族元素、S i および Y から選ばれる 1 種以上の元素] からなる下地層であったので、硬さと工具寿命がさらにより良い結果となった。

[01 09] これに対し、N o. A 1 ~ A 6、A 1 2、A 2 1、A 2 2、A 2 5、A 2 6、A 2 8、A 2 9、A 3 2 ~ A 3 4、A 3 6、A 3 7、A 3 9、A 4 0、A 4 2、A 4 3、A 4 5、A 6 7 では、本発明の要件を少なくとも 1 つを満たしていなかったため、硬さおよび/または工具寿命が良くない結果となった。

[01 10] 具体的には、N o. A 2 ~ A 4 は、A 層を形成せず B 層のみであったため、硬さが同等かそれよりも低く、工具寿命も短かった。

N o. A 5 は、B 層を形成せず A 層のみであったため、工具寿命が短かった。

N o. A 6 は、A 層が S i を含有しない（S i の原子比が 0）ものであったため、硬さが低く、工具寿命も短かった。

N o. A 1 2 は、A 層中における S i の原子比が 0.4 を超えていたため、硬さが低く、工具寿命が短かった。

N o. A 2 1 は、A 層の厚みが 100 nm を超えていたため、硬さが低く、工具寿命も短かった。

N o. A 2 2 は、B 層の厚みが 2 nm 未満であったため、N o. A 1 と比較して工具寿命も短かった。

No. A 2 5 は、B 層の厚みが 2 0 n m を超えていたため、硬さが低く、工具寿命も短かった。

[01 11] No. A 2 6 は、B 層を形成する T i B N 中の B の原子比が 0 . 2 未満であり、No. A 2 8 は、B 層を形成する T i B N 中の B の原子比が 0 . 5 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 2 9 は、B 層を形成する T i B N 中の N の原子比が 0 . 2 5 未満であり、No. A 3 3 は、B 層を形成する T i B N 中の N の原子比が 0 . 6 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 3 2 は、B 層を形成する T i B C N 中の C の原子比が 0 . 5 を超えたため、硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 3 4 は、B 層を形成する S i C N 中の C の原子比が 0 . 2 未満であり、No. A 3 6 は、B 層を形成する S i C N 中の C の原子比が 0 . 5 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 3 7 は、B 層を形成する S i C N 中の N の原子比が 0 . 2 5 未満であり、No. A 3 9 は、B 層を形成する S i C N 中の N の原子比が 0 . 5 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 4 0 は、B 層を形成する B C N 中に C を含有しない (C の原子比が 0) であり、No. A 4 2 は、B 層を形成する B C N 中の C の原子比が 0 . 2 5 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

No. A 4 3 は、B 層を形成する B C N 中の N の原子比が 0 . 3 未満であり、No. A 4 5 は、B 層を形成する B C N 中の N の原子比が 0 . 5 5 を超えたため、ともに硬さが低く、工具寿命も短かった。

また、No. A 6 7 は、A 層と B 層の厚みの合計が 5 0 0 n m 未満であったため、工具寿命が短かった。

[01 12] [実施例 B]

実施例 B では、まず、基材の表面に、以下に説明する種々の皮膜を形成した。基材は、鏡面研磨した超硬合金製基板 (J I S — P 種) と、超硬合金製インサート (I S C A R 社製 A D C T 1 5 0 5 P D F R — H M g r

a d e I C 2 8) を用いた。前者の基材上に形成した皮膜は、密着力を評価するために使用し、後者の基材上に形成した皮膜は、工具寿命の評価のために使用した。

[01 13] 基材の表面への皮膜の形成は、実施例 A と同様、複数の A I P 蒸発源と、複数の S P 蒸発源と、を有する成膜装置を用いて行った。この成膜装置の A I P 蒸発源に表 8、9 の N o. B 1 ~ B 6 0 に示す組み合わせで下地層用ターゲットおよび/ または A 層用ターゲットを取り付け、S P 蒸発源に表 8、9 の N o. B 1 ~ B 6 0 に示す組み合わせで B 層用ターゲットを取り付けた。

[01 14] そして、表 1 0、1 1 に示す厚み (n m)、A 層と B 層の繰り返し回数、A 層と B 層の厚みの合計 (n m) をもって下地層、A 層および B 層を形成した。なお、表 8、9 中の「」はターゲットを取り付けていないことを示し、表 1 0、1 1 中の「」は層を形成していないことを示す。

[01 15]

[0116]

No.	下地層用ターゲット	A層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット
B1	Ti _{0.5} Al _{0.5}	-	-	-
B2	-	-	TiB ₂	TiB ₂
B3	-	-	B ₄ C	B ₄ C
B4	-	-	SiC	SiC
B5	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	-	-
B6	-	Ti	SiC	SiC
B7	-	Ti _{0.95} Si _{0.05}	SiC	SiC
B8	-	Ti _{0.9} Si _{0.1}	SiC	SiC
B9	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B10	-	Ti _{0.7} Si _{0.3}	SiC	SiC
B11	-	Ti _{0.6} Si _{0.4}	SiC	SiC
B12	-	Ti _{0.5} Si _{0.5}	SiC	SiC
B13	-	Ti _{0.7} Si _{0.2} B _{0.1}	SiC	SiC
B14	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B15	-	Ti _{0.7} Si _{0.2} B _{0.1}	SiC	SiC
B16	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B17	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B18	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B19	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B20	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B21	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B22	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B23	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B24	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	TiB ₂
B25	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	B ₄ C	B ₄ C
B26	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	SiC	SiC
B27	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	TiB ₂
B28	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	TiB ₂
B29	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	TiB ₂
B30	-	Ti _{0.8} Si _{0.2}	TiB ₂	TiB ₂

[0117]

No.	下地層用ターゲット	A層用ターゲット	B層用ターゲット	B層用ターゲット
B31	-	TiOsSiO ₂	TiB ₂	SiC
B32	-	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	TiB ₂
B33	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B34	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B35	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B36	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B37	Ti _{0.9} Al _{0.1} O ₁	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B38	Ti _{0.1} Al _{0.9} O ₉	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B39	Al _{0.5} Cro _{0.5}	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B40	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B41	Ti _{0.5} Al _{0.4} TiSi _{0.03}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B42	Al _{0.45} Cro _{0.5} Si _{0.05}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B43	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.55} Si _{0.05}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B44	Nb _{0.5} Al _{0.5}	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B45	Hf _{0.7} Al _{0.3}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B46	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B47	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	TiOsSiO ₂	SiC	TiB ₂
B48	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	B4C
B49	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	TiB ₂	B4C
B50	Ti _{0.5} Al _{0.5} O ₅	Ti _{0.8} SiO ₂	TiB ₂	B4C
B51	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B52	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B53	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B54	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B55	Ti _{0.2} Cro _{0.2} Al _{0.6}	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B56	-	Ti _{0.8} SiO ₂	SiC	SiC
B57	-	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B58	-	TiOsSiO ₂	SiC	SiC
B59	-	Ti _{0.8} SiO ₂	TiB ₂	TiB ₂
B60	-	Ti _{0.8} SiO ₂	B4C	B4C

[表10]

No.	下地層	厚み (nm)	A層	厚み (nm)	B層	厚み (nm)	A層とB 層の繰り返し回数	A層とB 層の厚みの合計 (nm)
B1	Ti0.5Al0.5	4000	-	-	-	-	-	0
B2	-	-	-	-	TiB2	2000	1	2000
B3	-	-	-	-	B4C	2000	1	2000
B4	-	-	-	-	SiC	2000	1	2000
B5	-	-	Ti0.8Si0.2N	2000	-	-	1	2000
B6	-	-	TiN	1500	SiC	500	1	2000
B7	-	-	Ti0.995Si0.005N	1500	SiC	500	1	2000
B8	-	-	Ti0.9Si0.1N	1500	SiC	500	1	2000
B9	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	SiC	500	1	2000
B10	-	-	Ti0.7Si0.3N	1500	SiC	500	1	2000
B11	-	-	Ti0.6Si0.4N	1500	SiC	500	1	2000
B12	-	-	Ti0.5Si0.5N	1500	SiC	500	1	2000
B13	-	-	Ti0.8Si0.2(B0.1N0.9)	1500	SiC	500	1	2000
B14	-	-	Ti0.8Si0.2(Co2N0.8)	1500	SiC	500	1	2000
B15	-	-	Ti0.8Si0.2(B0.1Co.1N0.8)	1500	SiC	500	1	2000
B16	-	-	Ti0.8Si0.2N	50	SiC	1000	1	1050
B17	-	-	Ti0.8Si0.2N	200	SiC	1000	1	1200
B18	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	SiC	30	1	1530
B19	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	SiC	60	1	1560
B20	-	-	Ti0.8Si0.2N	200	SiC	100	1	300
B21	-	-	Ti0.8Si0.2N	300	SiC	200	1	500
B22	-	-	Ti0.8Si0.2N	700	SiC	300	1	1000
B23	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	SiC	1000	1	2500
B24	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	TiB2	1000	1	2500
B25	-	-	Ti0.8Si0.2N	1500	B4C	1000	1	2500
B26	-	-	SiC	1500	Ti0.8Si0.2N	1000	1	2500
B27	-	-	Ti0.8Si0.2N	200	TiB2	100	7	2100
B28	-	-	Ti0.8Si0.2N	300	TiB2	200	4	2000
B29	-	-	Ti0.8Si0.2N	550	TiB2	450	2	2000
B30	-	-	Ti0.8Si0.2N	1200	TiB2	1000	1	2200

[0718]

[表 11]

No.	下地層	厚み (nm)	A層	厚み (nm)	B層	厚み (nm)	A層とB 層の繰り返し回数	A層とB 層の厚みの合計 (nm)
B31	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC/TiB ₂	1000	1	2500
B32	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC/TiB ₂ /B ₄ C	1000	1	2500
B33	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	50	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B34	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	500	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B35	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B36	TiN	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B37	Ti _{0.9} Al _{0.1} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B38	Ti _{0.1} Al _{0.9} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B39	Al _{0.5} Cr _{0.5} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B40	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B41	Ti _{0.5} Al _{0.47} Si _{0.03} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B42	Al _{0.45} Cr _{0.55} Si _{0.05} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B43	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.55} Si _{0.05} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B44	Nb _{0.5} Al _{0.5} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B45	Hf _{0.7} Al _{0.3} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B46	(Ti _{0.5} Al _{0.5})Co _{0.2} Mo _{0.8}	500	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC	1000	1	2500
B47	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC/TiB ₂	1000	1	2500
B48	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiC/B ₄ C	1000	1	2500
B49	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	TiB ₂ /B ₄ C	1000	1	2500
B50	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	TiB ₂ /B ₄ C/SiC	1000	1	2500
B51	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	2000	SiC	1000	1	3000
B52	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	2000	SiC	1500	1	3500
B53	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	2000	SiC	2000	1	4000
B54	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	3000	SiC	2000	1	5000
B55	Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.6} N	1000	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	3000	SiC	3000	1	6000
B56	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiCN _{0.1}	1000	1	2500
B57	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiCN _{0.3}	1000	1	2500
B58	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	SiCN _{0.6}	1000	1	2500
B59	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	TiBN _{0.1}	1000	1	2500
B60	-	-	Ti _{0.8} Si _{0.2} N	1500	BCN _{0.1}	1000	1	2500

[0119] これらの層の形成は次のようにして行った。まず、洗浄した基材を装置に導入した後、チャンバー内を 1×10^{-3} Pa 以下に減圧し、500℃まで基材を加熱した。その後、Ar（アルゴン）イオンを用いたスパッタクリーニング

グを実施した。次いで、 N_2 ガスを導入してチャンバー内を4 Paにした。

[01 20] この状態で下地層を形成し、または下地層を形成しないままA層とB層を表10、11に示すように形成した。

下地層とA層は、 N_2 ガス存在下 (No. B14やNo. B15においてはさらに少量の CH_4 ガスを導入して) で150Aの電流値でアーク放電を実施して形成した。

B層は、A層を形成した後、アーク放電を停止し、チャンバー内にArガスを導入しつつ0.6 Paまで減圧し、スパッタリングを行って形成した。A層とB層が各々2層以上の場合、A層の形成とB層の形成を繰り返し実施した。

[01 21] No. B1~B60に記載の条件で皮膜を形成した超硬合金製基板を用いて密着性を評価し、No. B1~B60に記載の条件で皮膜を形成した超硬合金製インサートを用いて工具としての寿命 (工具寿命) を評価した。

[01 22] 密着性は、スクラッチ試験により評価した。スクラッチ試験は、皮膜を形成した超硬合金製基板に対し、200 μm Rのダイヤモンド圧子を荷重増加速度100 N/分、圧子移動速度10 mm/分という条件で移動させて行つた。臨界荷重値としては、スクラッチ試験後に、光学顕微鏡にてスクラッチ部分の観察を行い、皮膜に損傷が起こった部分を臨界荷重として採用した。表12ではこれを密着力 (N) として記載している。

[01 23] 工具寿命は、皮膜の硬さや耐酸化性、基材と皮膜の密着性、基材の強度など、様々な要因による複合的效果で決定される。よって、工具寿命は切削試験により評価した。切削試験は、皮膜を形成した超硬合金製インサートをエンドミルに取り付け、下記条件で被削材をドライ旋削することにより行つた。ドライ旋削の条件は次のとおりである。

< ドライ旋削の条件 >

被削材 : AISI 316

切削速度 : 200 m/分

送り : 0.14 mm/刃

深さ切 り込 み : 4 . 5 m m

潤滑 : ドライ

[0124] 密着性 (密着力) と工具寿命の評価を表 12 に示す。なお、表 12 では、
No. B1 の条件で皮膜を形成した超硬合金製インサートを標準試料とし、
この工具寿命を 100% とした場合における相対値を示している。つまり、
相対値が高いほど長寿命であることを示している。

[0125] [表 12]

No.	密着力	工具寿命	備考
B31	95	135	実施例
B32	95	135	実施例
B33	90	130	実施例
B34	110	160	実施例
B35	120	180	実施例
B36	80	120	実施例
B37	90	125	実施例
B38	80	115	実施例
B39	110	155	実施例
B40	115	160	実施例
B41	120	170	実施例
B42	115	165	実施例
B43	120	165	実施例
B44	95	140	実施例
B45	90	130	実施例
B46	105	150	実施例
B47	120	170	実施例
B48	115	160	実施例
B49	120	165	実施例
B50	117	160	実施例
B51	115	160	実施例
B52	115	170	実施例
B53	115	175	実施例
B54	115	175	実施例
B55	115	170	実施例
B56	90	130	実施例
B57	85	120	実施例
B58	45	65	比較例
B59	90	115	実施例
B60	90	120	実施例

No.	密着力	工具寿命	備考
B1	70	100	従来例
B2	30	55	比較例
B3	25	37	比較例
B4	45	60	比較例
B5	55	65	比較例
B6	60	70	比較例
B7	80	115	実施例
B8	85	120	実施例
B9	85	120	実施例
B10	80	115	実施例
B11	80	120	実施例
B12	65	90	比較例
B13	80	125	実施例
B14	85	130	実施例
B15	85	125	実施例
B16	65	65	比較例
B17	80	115	実施例
B18	70	90	比較例
B19	80	105	実施例
B20	60	70	比較例
B21	80	110	実施例
B22	85	125	実施例
B23	90	140	実施例
B24	90	120	実施例
B25	90	125	実施例
B26	55	65	比較例
B27	80	120	実施例
B28	80	110	実施例
B29	85	115	実施例
B30	90	145	実施例

[0126] 表 12 に示すように、No. B7 ~ B11、B13 ~ B15、B17、B19、B21 ~ B25、B27 ~ B57、B59、B60 は、本発明の要件を満たしていたので、A 層および B 層を形成しない標準試料 (従来例) である No. B1 と比較して基材と皮膜 (多層硬質皮膜) の密着力が高く (つま

り、密着性に優れ)、工具寿命が長くなった。

特に、No. B 3 3 ~ B 5 5 は、基材とA層の間に下地層を形成したので、密着力と工具寿命がさらに良い結果となった。中でも、No. B 3 3 ~ B 3 5、B 3 7、B 3 9 ~ B 5 5 は、 $M_{1-y}A_1y(B_aC_bN_cO_d)$ [ただし、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、Mは4A族元素、5A族元素、6A族元素、SiおよびYから選ばれる1種以上の元素] からなる下地層であったので、密着力と工具寿命がさらにより良い結果となった。

[01 27] これに対し、No. B 1 ~ B 6、B 1 2、B 1 6、B 1 8、B 2 0、B 2 6、B 5 8 では、本発明の要件を少なくとも1つを満たしていなかったため、No. B 1 と比較して密着力および/または工具寿命が良くない結果となった。

[01 28] 具体的には、No. B 2 ~ B 4 は、A層を形成しなかったため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 5 は、B層を形成しなかったため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 6 は、A層がSiを含有しない(Siの原子比が0)のものであるため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 1 2 は、A層中におけるSiの原子比が0.4を超えていたため、No. B 1 と比較して工具寿命が短かった。

No. B 1 6 は、A層の厚みが100nm未満であったため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 1 8 は、B層の厚みが50nm未満であったため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 2 0 は、A層とB層の厚みの合計が500nm未満であったため、No. B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

No. B 2 6 は、A層とB層を入れ替えて皮膜を形成した(つまり、A層の位置にSiC層を形成し、B層の位置に $Ti_{0.8}Si_{0.2}N$ 層を形成した)ため

、 N o . B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

N o . B 5 8 は、 B 層に含まれる N の量が多いので、 N o . B 1 と比較して密着力が低く、工具寿命も短かった。

[01 29] 以上、発明を実施するための形態および実施例により本発明の内容を詳細に説明したが、本発明の内容は前記した内容に限定されるものではない。本発明の内容は、特許請求の範囲の記載に基づいて広く解釈されるべきであり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において改変、変更等することができる。なお、かかる改変、変更等した内容も本発明に含まれることはいうまでもない。

符号の説明

[01 30] 1 多層硬質皮膜
 1 1 A 層
 1 2 B 層
 1 3 下地層
 2 基材
 1 0 、 2 0 、 3 0 、 4 0 部材

請求の範囲

[請求項1]

基材の表面に形成される多層硬質皮膜であつて、

$Ti_xSi_x(B_pC_qN_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなるA層と、

$Ti_{1-a}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$]、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも1種からなるB層と、

が前記表面上に交互に積層されていることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項2]

請求項1に記載の多層硬質皮膜であつて、

前記B層のそれぞれが、前記 $Ti_{1-a}B_aC_gN_b$ 、前記 $Si_{1-c}C_cN_d$ および前記 $B_{1-e}C_eN_f$ のうちの少なくとも1種で形成されている場合は、前記B層のそれぞれの厚みを2 nm以上50 nm以下とし、かつ、

前記A層のそれぞれの厚みを100 nm以下とすることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項3]

請求項1に記載の多層硬質皮膜であつて、

前記B層のそれぞれが、前記 TiB_2 、前記 SiC および前記 B_4C のうちの少なくとも1種で形成されている場合は、前記B層のそれぞれの厚みを少なくとも50 nmとし、かつ、

前記A層の厚みを少なくとも100 nmとし、さらに、

前記表面上に前記A層と前記B層をこの順で交互に1回以上繰り返して積層していることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項4]

請求項2に記載の多層硬質皮膜であつて、

積層された前記A層と前記B層の厚みの合計が少なくとも500 nmであることを特徴とする多層硬質皮膜。

- [請求項5] 請求項3に記載の多層硬質皮膜であって、
積層された前記A層と前記B層の厚みの合計が少なくとも500nmであることを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項6] 請求項3に記載の多層硬質皮膜であって、
前記B層のうちの少なくとも一層がさらに窒素を含んでいることを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項7] 請求項3に記載の多層硬質皮膜であって、
前記表面上に1つの前記A層を配置し、このA層上に1つの前記B層を配置したことを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項8] 請求項1に記載の多層硬質皮膜であって、
前記基材と、前記多層硬質皮膜のうちの最下層となるA層との間に、
 $M_{1-y}A_1(B_aC_bN_cO_d)$ [ただし、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、Mは4A族元素、5A族元素、6A族元素、SiおよびYから選ばれる1種以上の元素]を含んでなる下地層が形成されていることを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の多層硬質皮膜であって、
前記下地層の組成に関する組み合わせが、 $AlCr(CN)$ 、 $TiAl(CN)$ 、 $TiCrAl(CN)$ 、 $AlCrSi(CN)$ 、 $TiAlSi(CN)$ または $TiCrAlSi(CN)$ であることを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項10] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の多層硬質皮膜であって、
前記基材が切削工具であることを特徴とする多層硬質皮膜。
- [請求項11] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の多層硬質皮膜であって、
前記基材が摺動部材であることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項 12] 請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の多層硬質皮膜であつて、

前記 A 層と前記 B 層を交互に含んでなることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項 13] 請求項 8 または請求項 9 に記載の多層硬質皮膜であつて、

前記下地層と、前記 A 層と、前記 B 層とでなることを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項 14] 請求項 6 に記載の多層硬質皮膜において、

少なくとも 1 つの前記 B 層を、 $TiBN$ 、 $SiCN$ 、 BCN からなる群のうちの少なくとも 1 つで形成したことを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項 15] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の多層硬質皮膜であつて、

前記 A 層を形成するターゲットを取り付けた真空アーク蒸発源と、前記 B 層を形成するターゲットを取り付けたスパッタリング蒸発源と、を同一チャンバー内に備える成膜装置を用い、前記チャンバー内で前記真空アーク蒸発源と前記スパッタリング蒸発源の前を複数回通過するように前記基材を回転させ、前記真空アーク蒸発源と前記スパッタリング蒸発源を同時に放電して前記基材の表面に前記 A 層と前記 B 層を複数回積層させたことを特徴とする多層硬質皮膜。

[請求項 16] 基材の表面に多層硬質皮膜を形成する多層硬質皮膜の製造方法であつて、

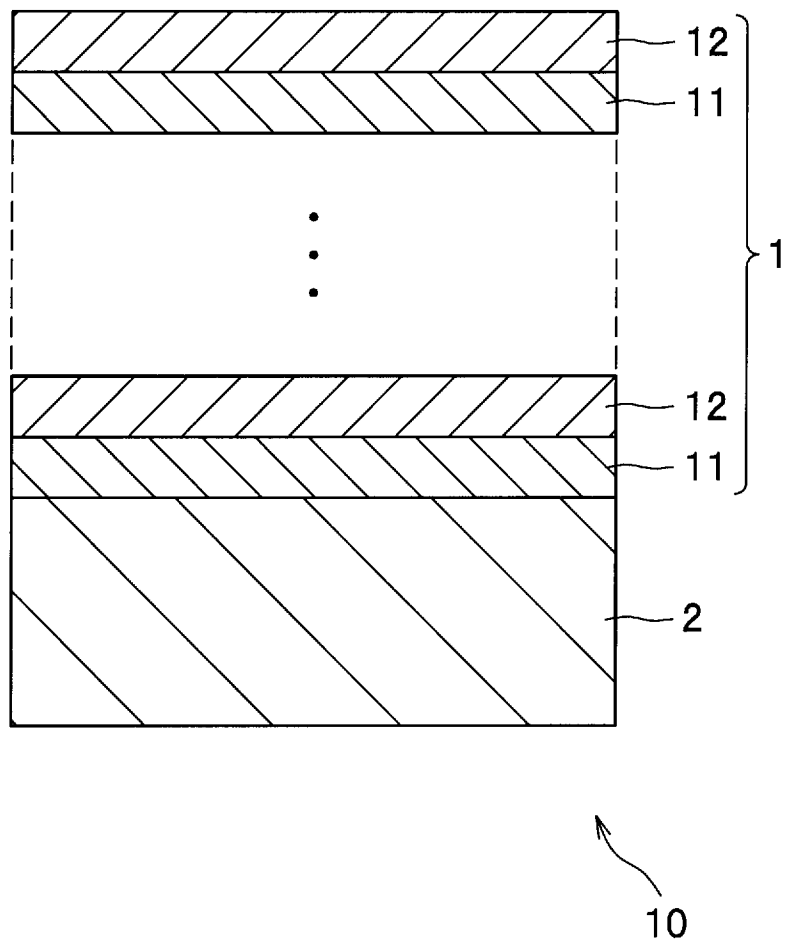
$Ti_{1-x}Si_x(B_pC_qN_r)$ [ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r > 0$ 、 $p + q + r = 1$] からなる A 層を形成する A 層形成工程と、

$Ti_{1-a}B_aC_gN_b$ [ただし、 $0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$]、 $Si_{1-c}C_cN_d$ [ただし、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.5$]、 $B_{1-e}C_eN_f$ [ただし、 $0.03 \leq$

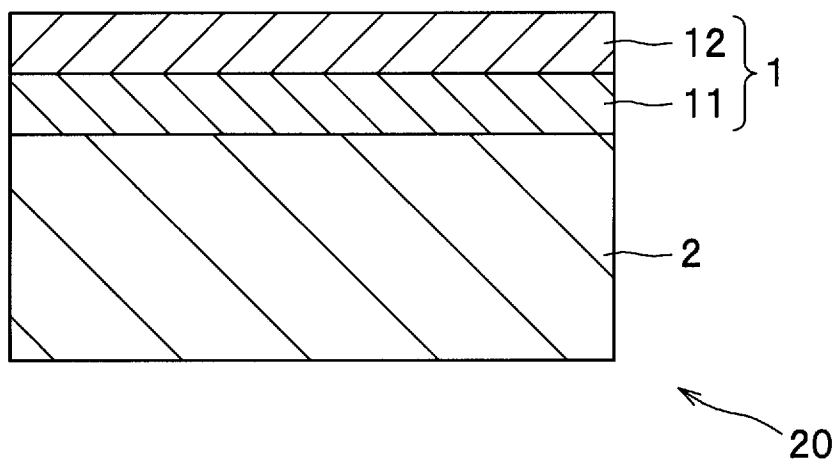
$e \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.55$]、 TiB_2 、 SiC および B_4C からなる群から選ばれる少なくとも1種からなるB層を形成するB層形成工程と、

を行い、前記A層と前記B層を前記表面上に、交互に積層させることを特徴とする多層硬質皮膜の製造方法。

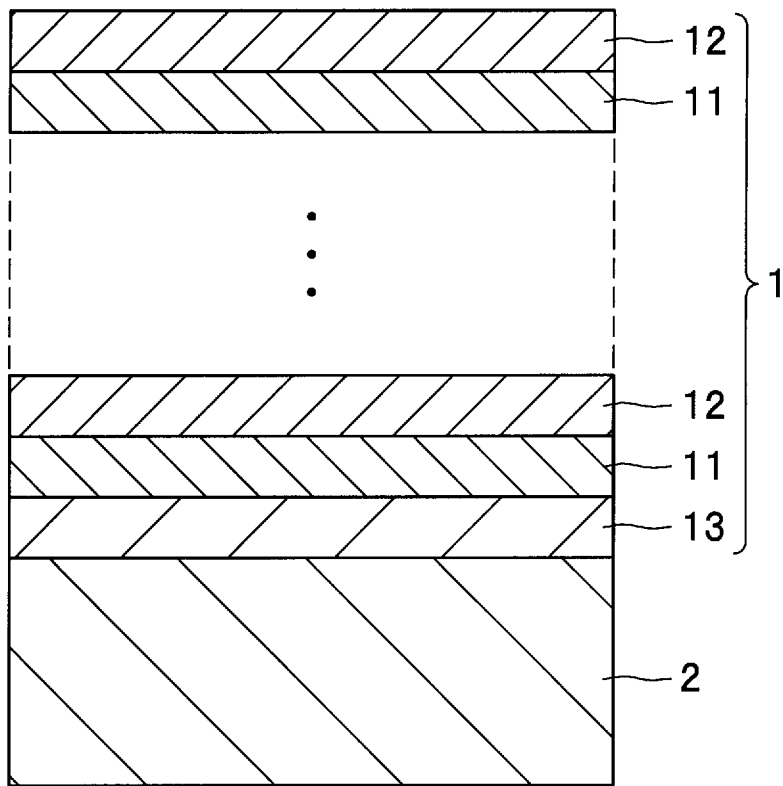
[図1]



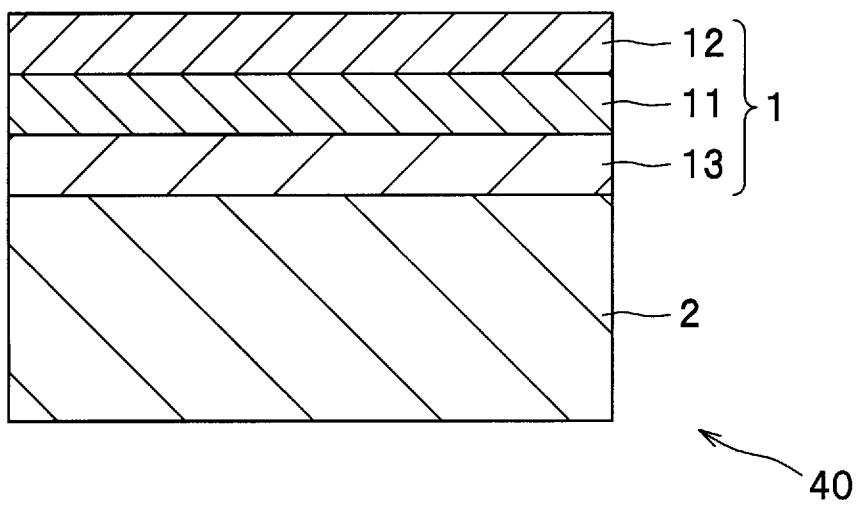
[図2]

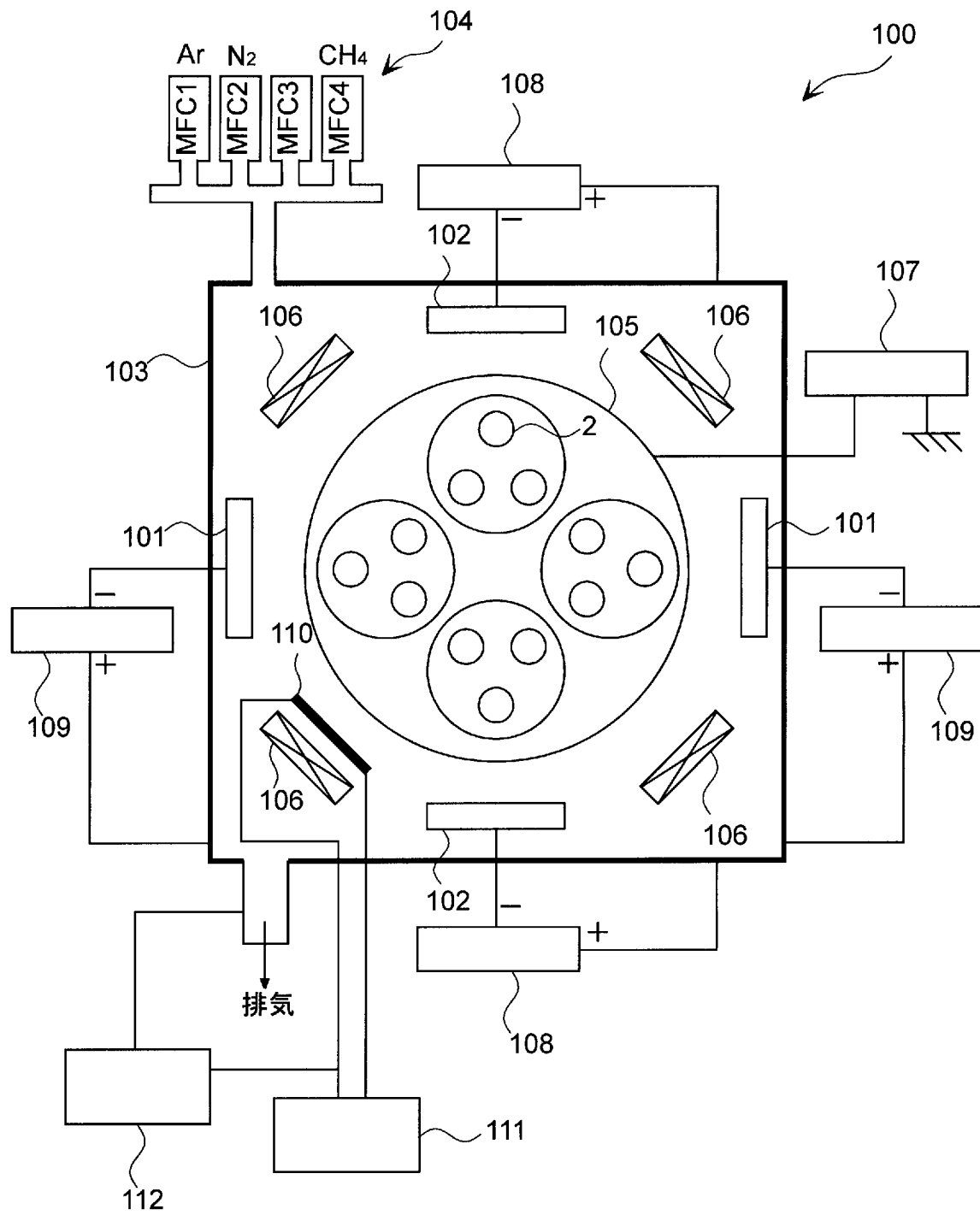


[図3]



[図4]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 082575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C1 4/0 6 (2006.01)i, B23B2 7/14 (2006.01)i, B23C5/1 6 (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)

C 23 C 1 4 / 0 6 , B 2 3 B 2 7 / 1 4 , B 2 3 C 5 / 1 6

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	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)

WPI, JSTPlus (JDreaml I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-152542 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraph [0008] (Family: none)	1-16
A	JP 2007-152544 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraph [0008] (Family: none)	1-16
A	JP 2010-215966 A (SMC Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraph [0009] & EP 2410072 A1 & WO 2010/106929 A1 & AU 2010225868 A & CN 102356177 A	1-16



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

11 January, 2013 (11.01.13)

Date of mailing of the international search report

22 January, 2013 (22.01.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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 , B23B27/14 (2006. 01) i , B23C5/16 (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, B23B27/14, B23C5/16

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

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)

WPI , JSTPlus (JDreaml I)

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 2007-152542 A (三菱マテリアル株式会社) 2007. 06. 21, 段落 【0008】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-152544 A (三菱マテリアル株式会社) 2007. 06. 21, 段落 【0008】 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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

IA 「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」
 IE 「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」
 IF 「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)」
 IG 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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

IT 「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」

IX 「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」

IY 「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」

IX 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 1 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 1 . 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)

西山 義之

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

4 G

4 8 6 1

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 2010-215966 A (S M C 株 式 会 社) 2010. 09. 30 , 段 落 【0009】 & EP 2410072 AI & wo 2010/106929 AI & AU 2010225868 A & CN 102356177 A	1-16