(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5424868号
(P5424868)
(45)発行日　平成26年2月26日(2014.2.26)　(24)登録日　平成25年12月6日(2013.12.6)

(51)Int.Cl.　F I
C23C 14/34 (2006.01)　C23C 14/34 N

請求項の数 9　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2009-506961(P2009-506961)
(86)(22)出願日　平成19年4月24日(2007.4.24)
(65)公表番号　特表2009-535499(P2009-535499A)
(43)公表日　平成21年10月1日(2009.10.1)
(86)国際出願番号　PCT/EP2007/003577
(87)国際公開番号　WO2007/124890
(87)国際公開日　平成19年11月8日(2007.11.8)
審査請求日　平成22年1月15日(2010.1.15)
(31)優先権主張番号　102006019866.2
(32)優先日　平成18年4月28日(2006.4.28)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　591004618
フォルシュングスツェントルム　カールスルーエ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
ドイツ連邦共和国　エッゲンシュタイン―レオポルトスハーフェン　ヘルマン―フォン―ヘルムホルツ―プラッツ　1
Hermann-von-Helmholz-Platz 1, D-78344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
(74)復代理人　100114292
弁理士　来間　清志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質材料被覆、および基材上の多機能性硬質材料被覆の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基材上の多機能性硬質材料被覆において、硬質材料被覆が単相でかつ結晶質の構造を有し、かつ合金化しない少なくとも２つの硬質材料からなる準安定混晶を材料成分として含み、その際、材料成分は、少なくとも１の金属性硬質材料（４）及び酸化物硬質材料（６）を含み、かつＴｉＮ－ＳｉＯ系又はＴｉＣ－ＳｉＯ系から形成されることを特徴とする硬質材料被覆。

【請求項２】

硬質材料被覆が１～２００ｎｍの平均粒径を有する、請求項１記載の硬質材料被覆。

【請求項３】

基材が、金属、超硬合金、サーメット、合金、ガラス、セラミック又はポリマーからの表面を有する、請求項１または２記載の硬質材料被覆。

【請求項４】

３ｎｍ～２３ｎｍの算術平均粗さR_a、１６ｎｍ～２００ｎｍの最大山高さR_p、６ｎｍ～２７ｎｍの二乗平均平方根高さR_q、２９ｎｍ～１７０ｎｍの最高の山頂と最深の谷底との間の差R_t並びに２０ｎｍ～１９０ｎｍの平均粗さ$R_{z(ISO)}$を有する、請求項１、２または３記載の硬質材料被覆。

【請求項５】

基材上の多機能性硬質材料被覆の製造法において、以下の工程：

ａ）基材の研削、研磨及び洗浄

ｂ）ＰＶＤ装置のプロセスガスを用いたプロセスチャンバ内での基材の位置調整及びプロセスチャンバの真空化、その際、プロセスチャンバ内には少なくとも１つのカソードが配置されており、該カソードは、合金化しない少なくとも２つの硬質材料のための全ての元素を、硬質材料被覆のための材料成分として含み、かつ該材料成分がＴｉＮ－ＳｉＯ系又はＴｉＣ－ＳｉＯ系から形成されるものとする、
ｃ）カソードからプラズマへの材料成分の同時の移行、並びに
ｄ）プラズマから、基材上のナノ結晶質硬質材料被覆への材料成分の同時の堆積
を含むことを特徴とする方法。
【請求項６】
基材を冷却する、請求項５記載の方法。
【請求項７】
硬質材料被覆中の平均粒径を１～２００ｎｍに調節する、請求項５または６記載の方法。
【請求項８】
基材が調温手段を有する、請求項５、６または７記載の方法。
【請求項９】
調温手段が基材のための調温可能な基材支持体を含む、請求項８記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、請求項１記載の硬質材料被覆並びに請求項５記載の基材上の多機能性硬質材料被覆の製造法に関する。
【０００２】
硬質材料は、金属性硬質材料、共有結合性硬質材料又はイオン性硬質材料に区分される。これら３つの各硬質材料群は、特定の利点及び欠点を有する。金属性硬質材料、例えば遷移金属窒化物及び遷移金属炭化物は、全ての硬質材料の中で通常最も高い靭性及び金属性基材に対する最も高い結合性を有する。共有結合性硬質材料、例えばダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化ケイ素又は窒化アルミニウムは、他の全ての硬質材料に対してその高い硬度及び高温硬度が顕著である。酸化物硬質材料（これには酸化ケイ素も含まれる）は、最も高い化学的安定性及び最も低い表面相互作用傾向を有する。
【０００３】
上記のことから出発して、本発明の課題は、金属性硬質材料膜の利点とイオン性硬質材料膜の利点とを併せ持つ単相でかつ結晶質の硬質材料被覆、並びに該硬質材料被覆の製造法を提案することである。
【０００４】
前記課題は、請求項１ないし請求項９記載の特徴を有する硬質材料被覆及びその製造法により解決される。請求項１または請求項５を引用する従属請求項には有利な実施態様が記載されている。
【０００５】
本発明の基本思想は、基材上の硬質材料被覆であって、その際、該硬質材料被覆は有利に２００ｎｍ未満の平均粒径を有するナノ結晶質でかつ単相の構造を有し、かつ、少なくとも２の相互に溶解し得ない、従って原則的に合金化不可能な材料成分からなる準安定混晶からなる。材料成分はこの場合少なくとも１種の金属性硬質材料及びイオン性硬質材料を含む。有利に、材料成分は面心立方硬質材料と酸化物セラミックとからなる準二元系からなり、その際、面心立方硬質材料は更に有利に遷移金属の炭化物又は窒化物であり、かつ酸化物セラミックはＳｉ又はＺｒをベースとする。
【０００６】
ＰＶＤ法及びＰＥＣＶＤ法を用いて可能であるような極端に高い急冷速度（１０１３Ｋ／ｓ）が設定され得る合成条件のみが、そのような混晶を形成する。急冷速度が高過ぎる場合には、非晶質格子又は結晶質包含物を有する非晶質格子が形成され、急冷速度が低す

ぎる場合には、比較的長い拡散時間に基づき、原子／分子に関して増大した複合材（結晶混合物）が形成される。これら３つの変態は、いずれも本発明の目的ではない。混晶は、まさに、金属性硬質材料のプラスの特性、例えば靭性及び基材への良好な付着性と、イオン性硬質材料のプラスの特性、例えば特に酸素含有環境内での化学的安定性及び高温安定性とを併せ持つ。

【０００７】

基材材料として、原則的に、プロセス工程（温度負荷、真空）に耐え得る全ての材料、例えば金属、超硬合金、サーメット、合金、ガラス、セラミック又は特定のポリマーが好適である。本来の被覆プロセスの前に、基材表面は有利に基材の研削、研磨及び／又は洗浄により加工される。

【０００８】

有利な膜厚は、有利に１～１０μｍであり、かつ被覆時間により調節される。

【０００９】

ある材料成分の主な格子構造の幾つかの原子を、別の材料成分の原子又は分子に置き換えることが考えられる。例えば、金属原子、特にケイ素Ｓｉ、アルミニウム又はジルコニウムＺｒは、遷移金属、例えばチタンＴｉ、ニオブＮｂ又は原則的に原子番号２１～３０、３９～４８又は５７～８０を有する他の元素の炭化物又は窒化物の面心立方格子中で幾つかの格子点を占め、その一方で、幾つかの窒素原子Ｎ又は炭素原子Ｃはその格子点上で酸素原子Ｏと置き換えられる。

【００１０】

前記のナノ結晶質の混晶の合成は重要である。有利な反応性又は非反応性ＰＶＤ法（物理気相成長法）を用いて、個々の材料成分が少なくとも１つの材料リザーバーから形成される。

【００１１】

非反応性ＰＶＤ法の場合、例えば１つの材料成分につき１つのスパッタカソードの材料成分が、同時に、気相及び／又はプラズマ相に移行され、かつそれぞれ硬質材料膜の成分として基材表面の直上で凝縮する。

【００１２】

それとは別に、反応性ＰＶＤ法の範囲内で、カソードからスパッタされた元素の一部はプラズマ中で反応ガスと反応して分子となることができる。

【００１３】

いずれの場合にも、元素又は分子として準安定混晶中に組み込まれる種々の材料成分が形成される。この場合、有利に極めて微粒状の構造が形成される（粒径２００ｎｍ未満）。

【００１４】

気相からの堆積により、基材表面上で10^{13}Ｋ／ｓまでの極端に高い急冷速度が達成可能であり、このことは、１μｍ未満、有利に２００ｎｍ未満、更に有利に１～５０ｎｍ又は更に有利に１～１０ｎｍの有利な粒径（晶子サイズ）を有する粒界を有する準安定混晶からのナノ結晶質構造の形成に有利である。高い急冷速度によって、比較的大きな拡散プロセス、及び、ひいては望ましくないマイクロ規模での準安定混晶における偏析も妨げられる。該方法は、基材を、有利に調温な基材支持体の上方で、１～１０００℃、有利に２０～７００℃の温度に付加的に調温することにより最適化可能である。

【００１５】

一般に、特にナノ結晶質でケイ素ベースの準安定多機能性酸化物硬質材料膜は、意図的にその特性プロフィールを最適化することができ、その際、金属性材料成分及びイオン性（酸化物）材料成分の特性を意図的に強調及び調節することができる。この薄膜材料を用いて、工具及び部材を保護膜及び機能膜で被覆することができる。慣用の硬質材料膜、例えば窒化チタン、窒化クロム、窒化チタンアルミニウムに対して、前記薄膜材料は、付加的に、その酸化安定性及び高温安定性並びに該材料と液体（冷却潤滑剤）及び物体との明らかにより低い表面相互作用が顕著である。

【００１６】
ナノ結晶質でケイ素ベースの準安定多機能性酸化物硬質材料膜の合成は、例えば全てのＰＶＤ法及び／又はＰＥＣＶＤ法（ＰＶＤ：物理気相成長法、ＰＥＣＶＤ：プラズマ化学気相成長法）により、合成条件を相応して選択して実現することができる。
【００１７】
本発明を以下に実施例及び図をもとに詳説する。
【００１８】
図１は、硬質材料の、金属性硬質材料、共有結合性硬質材料及びイオン性硬質材料への区分の図である。
【００１９】
図２ａ～ｃは、面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜のＴＥＭ像である。ａ）明視野像、ｂ）暗視野像、ｃ）回折像、並びに
図３ａ～ｃは、面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜のＴＥＭ像である。ａ）明視野像、ｂ）暗視野像、ｃ）回折像。
【００２０】
冒頭で挙げた硬質材料の区分の図を図１に示す。原則的に、硬質材料の場合、３つの結合タイプ、即ち、共有結合１、金属結合２及びイオン結合３が重要な役割を果たしている。結合タイプは三角形の形をとっており、この中に冒頭で挙げた３つの硬質材料群を分類することができる。その主な結合タイプに相応して、金属性硬質材料４、共有結合性硬質材料５（非酸化物セラミック）及びイオン性硬質材料６（酸化物セラミック）の範囲が一義的に相互に別個に区別される。本発明の範囲内で得ようとされる、例えばナノ結晶質の準安定面心立方多機能性オキシ窒化チタンケイ素並びにオキシ炭化チタンケイ素からの多機能性酸化物多機能性硬質材料被覆は、金属性硬質材料とイオン性硬質材料との間の中間範囲７中に認められる。
【００２１】
以下の実施例１及び２において、例示的に２つの材料系、即ち、ナノ結晶質の準安定面心立方多機能性オキシ窒化チタンケイ素並びにオキシ炭化チタンケイ素を記載する。
【００２２】
２つの実施例において、硬質材料膜は、所望の原子組成を有する複合材ターゲットの高周波マグネトロンスパッタによりアルゴンプラズマ中で、膜成長のための基材位置で製造される。実施例１では、これは例えば：チタン４０Ａｔ％、窒素４０Ａｔ％、ケイ素５Ａｔ％及び酸素５Ａｔ％である。合成条件に応じて、以下の構造を形成することができる：
ａ）非晶質チタン－ケイ素－窒素－酸素－格子
ｂ）ケイ素と酸素原子とから構成されている非晶質マトリックス中のナノ結晶質の面心立方窒化チタン
ｃ）所望の、単相でナノ結晶質の準安定面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）構造及び
ｄ）２つの結晶質相：窒化チタン及び酸化ケイ素からなるナノ複合材
（ｃ）に記載されている単相でナノ結晶質の準安定面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）構造は、構成の点で面心立方窒化チタン構造と比肩しうるが、原子組成により、チタンの位置にケイ素原子も配置されており、かつ窒素の位置に酸素原子も配置されている。構造（ａ）～（ｄ）は合成条件により意図的に形成されることができる。合成プロセスの間の膜形成粒子（ここで：チタン４０Ａｔ％、窒素４０Ａｔ％、ケイ素５Ａｔ％及び酸素５Ａｔ％）の拡散長の増加に伴い、構造（ａ）～（ｄ）を相互に調節することができる。硬質材料被覆を形成する粒子の拡散長は、基材温度及びイオン衝撃のエネルギー及びインパルス印加と共に増加する。実施例において選択された合成条件によって、構造（ｃ）の形成が可能となる。
【００２３】
硬質材料被覆は、例えば３ｎｍ～２３ｎｍの算術平均粗さR_a、１６ｎｍ～２００ｎｍの最大山高さR_p、６ｎｍ～２７ｎｍの二乗平均平方根高さR_q、２９ｎｍ～１７０ｎｍの最高の山頂と最深の谷底との間の差R_t並びに２０ｎｍ～１９０ｎｍの平均粗さ$R_{z(ISO)}$

を有する。

【００２４】

実施例

実施例１：

ナノ結晶質の準安定面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）の合成例

ケイ素基材及び超硬合金基材を１５分間ずつアセトン浴及び引き続き超音波浴中でイソプロパノールを用いて洗浄した。本来の被覆の前に、該基板をプラズマエッチング処理した。硬質材料被覆の堆積を、ターゲット出力３００Ｗで、純アルゴンプラズマ中で、０．１５Ｐａの圧力で、Ｔｉ－Ｓｉ－Ｎ－Ｏ－複合材ターゲット（組成：ＴｉＮ：ＳｉＯ＝９０：１０、直径：７５ｍｍ）の非反応性高周波マグネトロンスパッタにより行った。基材温度は６００℃であり、基板バイアスは－５０Ｖであった。

【００２５】

ナノ結晶質の面心立方構造を、銅Ｋα線を用いたＸ線回折試験により検出することができた（第１表参照）。２θ＝６０．９１°、半値幅１．２４°でのＸ線回折信号から、装置的な拡幅を考慮して格子定数を４．３Åと算出することができ、かつ、デバイ・シェラーによる式を用いて晶子サイズを約９ｎｍと見積もることができた。

【００２６】

【表１】

第１表：面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜に関する
Ｘ線回折信号の位置及び半値幅から算出された
格子面間隔、格子定数及び晶子サイズ

SiO 含分（モル%）	信号位置（°）	半値幅（°）	格子面間隔（Å）	格子定数（Å）	晶子サイズ（nm）
10	60,91	1,24	1,52	4,30	9,28

【００２７】

Ｘ線回折分析に補足して、電子回折試験も実施した。図２ａは、倍率２６０００倍で撮影した（$Ti_{0.9}$、$Si_{0.1}$）（$N_{0.9}$、$O_{0.1}$）膜の明視野像を示す。像の上部の灰色がかった範囲は基材を示す。黒色の範囲に向かって、個々の結晶が認められる。像の下方範囲内にはもはや基材は存在しない。この限界領域内において、濃色の範囲は晶子を示す。この像から、晶子が基材表面に対して垂直に成長していることが認められる。

【００２８】

明視野像と同じ倍率を有する暗視野像（図２ｂ）は、第一の回折環からの一部を複写して得られたものである。ここで、結晶質の範囲は濃色である。この像上に、回折像において反射を生じた結晶が認められる。この像上で、晶子は１１０ｎｍ～３８０ｎｍの長さ及び４５０ｎｍ～７５０ｎｍの幅を有する。

【００２９】

回折像（図２ｃ）において、複数の濃色の点（反射）が存在している複数の半径が認められる。前記半径から、膜の格子面間隔を決定し、結晶タイプを確定し、かつ格子定数を算出することができる。結晶構造として、４．３Åの格子定数を有する面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）格子が生じる。

【００３０】

ナノ結晶質の準安定多機能性面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜は、卓越した機械的特性を有する。格子の二重の混晶硬化に基づき、膜硬度は３１００ＨＶであり、かつ低下したＥ－モジュラスは５２０ＧＰａである。引掻き試験における破損の臨界的負荷は３８Ｎであり、これは良好な付着強度を示すものである。付着強度を、例えば窒化チタンＴｉ

Ｎからの定着層により更に向上させることができる。

【００３１】

実施例２：

ナノ結晶質の準安定面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）の合成例

ケイ素基材及び超硬合金基材を１５分間ずつアセトン浴及び引き続きイソプロパノール超音波浴中で洗浄した。本来の被覆の前に、該基板をプラズマエッチング処理した。膜堆積を、ターゲット出力３００Ｗで、純アルゴンプラズマ中で、０．１５Ｐａの圧力で、Ｔｉ－Ｓｉ－Ｃ－Ｏ－複合材ターゲット（組成：ＴｉＣ：ＳｉＯ＝８０：２０、直径：７５ｍｍ）の非反応性高周波マグネトロンスパッタにより行った。基材温度は６００℃であり、基板バイアスは－５０Ｖであった。

【００３２】

ナノ結晶質の面心立方構造を、銅Ｋα線を用いたＸ線回折試験により検出することができた（第２表参照）。２θ＝６０．４６°、半値幅２．６５°でのＸ線回折信号から、装置的な拡幅を考慮して格子定数を４．３３Åと算出することができ、かつ、デバイ・シェラーによる式を用いて晶子サイズを約４ｎｍと見積もることができた。

【００３３】

【表２】

第２表：面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜に関する
Ｘ線回折信号の位置及び半値幅から算出された
格子面間隔、格子定数及び晶子サイズ

SiO 含分（モル%）	信号位置（°）	半値幅（°）	格子面間隔（Å）	格子定数（Å）	晶子サイズ（nm）
20	60,46	2,65	1,53	4,33	3,83

【００３４】

Ｘ線回折分析に補足して、電子回折試験も実施した。図３ａは、倍率４４０００倍で撮影した（$Ti_{0.8}$、$Si_{0.2}$）（$C_{0.8}$、$O_{0.2}$）膜の明視野像を示す。像の上部の灰色がかった範囲は基材を示す。黒色の範囲に向かって、個々の結晶が認められる。像の下方範囲内にはもはや基材は存在しない。この限界領域内において、濃色の範囲は晶子を示す。この像から、晶子が基材表面に対して垂直に成長していることが認められる。

【００３５】

明視野像と同じ倍率を有する暗視野像（図３ｂ）は、第一の回折環からの一部を複写して得られたものである。ここで、結晶質の範囲は濃色である。この像上に、回折像において反射を生じた結晶が認められる。この像上で、晶子は２０ｎｍ～９０ｎｍの長さ及び約３５０ｎｍの幅を有する。

【００３６】

回折像（図３ｃ）において、複数の回折環が認められる。半径から、膜の格子面間隔を決定し、結晶タイプを確定し、かつ格子定数を算出することができる。結晶構造として、４．３３Åの格子定数を有する面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）格子が生じる。

【００３７】

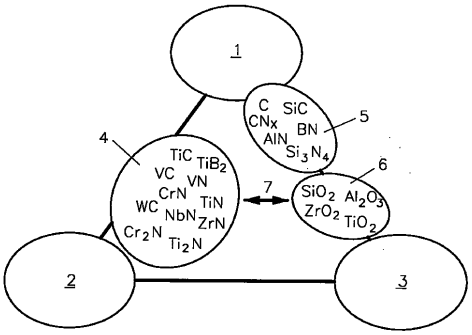
ナノ結晶質の準安定多機能性面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜は、卓越した機械的特性を有する。格子の二重の混晶硬化に基づき、膜硬度は４２００ＨＶであり、かつ低下したＥ－モジュラスは６２０ＧＰａである。従って、これは超硬材料（硬度＞４０００ＨＶ）である。引掻き試験における破損の臨界的負荷は２３Ｎであり、これは十分に良好な付着強度を示すものである。付着強度を、例えば炭化チタンＴｉＣからの定着層を用いて更に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【００３８】
【図１】硬質材料の、金属性硬質材料、共有結合性硬質材料及びイオン性硬質材料への区分を示す図。
【図２ａ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜のＴＥＭ明視野像。
【図２ｂ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜のＴＥＭ暗視野像。
【図２ｃ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｎ，Ｏ）膜のＴＥＭ回折像。
【図３ａ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜のＴＥＭ明視野像。
【図３ｂ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜のＴＥＭ暗視野像。
【図３ｃ】面心立方（Ｔｉ，Ｓｉ）（Ｃ，Ｏ）膜のＴＥＭ回折像。
【符号の説明】
【００３９】
１　共有結合、　２　金属結合、　３　イオン結合、　４　金属性硬質材料、　５　共有結合性硬質材料、　６　イオン性硬質材料、　７　中間範囲。

【図１】

Fig. 1



【図２ａ】

Fig.2a

【図２ｂ】

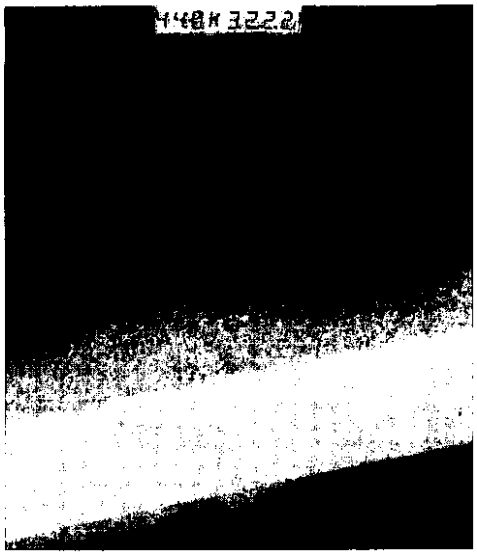
Fig.2b

【図２ｃ】

Fig.2c

【図３ａ】

Fig.3a

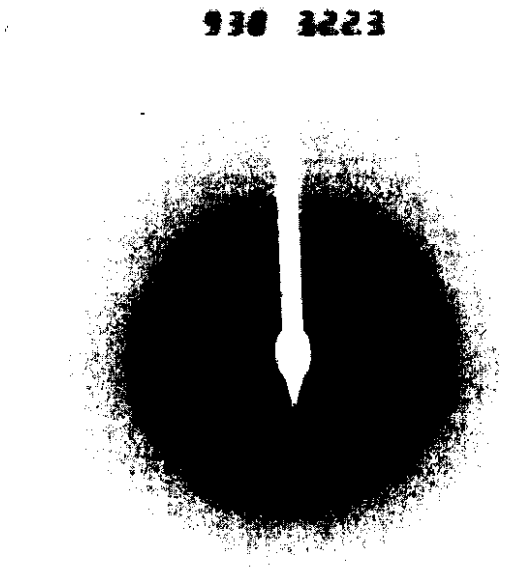


【図３ｂ】

Fig.3b

【図３ｃ】

Fig.3c



フロントページの続き

(74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 スヴェン ウルリヒ
ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー－ブランケンロッホ ゲルノートシュトラーセ １３
(72)発明者 ミヒャエル シュテューバー
ドイツ連邦共和国 ランダウ クヴァイヒハイマー ハウプトシュトラーセ ２１８
(72)発明者 ハラルト ライステ
ドイツ連邦共和国 ヴァインガルテン ヴィーゼンシュトラーセ ２９
(72)発明者 ヘルムート ホレック
ドイツ連邦共和国 カールスルーエ イム アイヒボイムレ ２７

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平０２－０４７２５３（ＪＰ，Ａ）
D.V.SHTANSKY.et al., BIOMATERIALS, ２００６年 3月１３日, Vol.27, P3519-3531

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ １４／００－１４／５８
Ｃ２３Ｃ １６／００－１６／５６