

(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
2011年7月14日(14.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/083869 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/38 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/050292
- (22) 国際出願日: 2011年1月11日(11.01.2011)
- (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 2010-003511 2010年1月11日(11.01.2010) JP
特願 2010-003510 2010年1月11日(11.01.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学(Kyushu University, National University Corporation) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堤井 君元 (TEI Kungen) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 松本 精一郎 (MATSUMOTO Seichiro) [JP/JP]; 〒3050023 茨城県つくば市上の室123-1 Ibaraki (JP). 一色 秀夫 (ISSHIKI Hideo) [JP/JP]; 〒1828585 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番1号 国立大学法人電気通信大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平井 安雄, 外 (HIRAI Yasuo et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目20-1 大博多ビル9階 Fukuoka (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, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2011/083869 A1

(54) Title: CUBIC BORON NITRIDE COATING METHOD AND MATERIAL PRODUCED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 立方晶窒化ホウ素コーティング法およびそれにより得られる材料

(57) Abstract: Disclosed is a method for coating a substrate containing an iron-group transition metal such as a WC-Co superhard alloy with a film of cubic boron nitride (cBN), which involves a preliminary step of forming a boride or silicide of an iron-group transition metal on the substrate. The process enables the production of a coated material in which crystalline cBN is coated at a high adhesion degree.

(57) 要約: WC-C_o系超硬合金のような鉄系遷移金属を含有する基材上に立方晶窒化ホウ素(cBN)の膜をコーティングする方法であって、基材上に鉄系遷移金属のホウ化物またはケイ化物を形成する前工程を含む方法が開示されている。結晶性のcBNが高い密着度でコーティングされた被覆材料が得られる。

明 細 書

発明の名称：

立方晶窒化ホウ素コーティング法およびそれにより得られる材料

技術分野

[0001] 本発明は、耐摩耗性、低摩擦性、耐熱性、熱伝導性、電気絶縁性等に優れ、切削工具、耐摩耗性治具等に応用可能な新規な材料であって、特に、立方晶窒化ホウ素を被覆した材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 立方晶窒化ホウ素 (cubic Boron Nitride: cBN) は、硬度、耐摩耗性、しゅう動性、熱伝導性、電気絶縁性に優れることから、難削材研削や高速切削のためのコーティング材、またヒートシンクや耐熱高絶縁性コーティングに使用される材料として永年期待されてきた。

[0003] cBNは、硬い基材の上にコーティングすることで、cBNの有する硬度を有効活用することができる。ここで、硬い材料であり工具に利用される部材として、鋼（例えば、高速度鋼 (high-speed steel ; ハイス)）は、鉄、コバルト、ニッケルの鉄系金属（遷移金属）が主成分として含まれ、また、炭化タングステン (WC) に代表される超硬合金は、鉄系遷移金属が結合相として含まれる。

[0004] これらの材料へ窒化ホウ素 (Boron Nitride: BN) をコーティングする場合は、鉄系金属の触媒作用のため、sp²結合の窒化ホウ素（例えば、六方晶窒化ホウ素 (hexagonal Boron Nitride ; hBN)）、乱層構造窒化ホウ素 (turbostratic Boron Nitride ; tBN)、非晶質窒化ホウ素 (amorphous Boron Nitride ; aBN)）が生成しやすいことから、これらの材料へcBNをコーティングすることは困難であった。

この鉄系金属の触媒作用による妨害を防ぐため、鉄系金属を結合相とする超硬合金の場合は、基体表面付近の鉄系金属を酸処理で除去する方法が提案

されてきた。

[0005] しかし、鉄系金属を除去する方法では、当該酸処理後の表面は純炭化相のみとなり、表面近傍の強度が低下するという問題がある。また、表面の鉄系金属が一旦除去された場合でも、cBN膜を作成する際の高温化処理により、基材内部から結合材の遷移金属が基材表面に拡散することとなり、cBN生成を妨害するという問題がある。

[0006] 従来の立方晶窒化ホウ素コーティング法として、cBNと基材の間にTi、Zr等の金属あるいは金属窒化物を中間層として介在させる方法がある（例えば、特許文献1）。また、従来の立方晶窒化ホウ素コーティング法としては、超硬材料上への密着性を良くするために、ホウ素をコーティング後、熱拡散により鉄系金属をホウ化して、或いはホウ素を含むガスと反応させ基体をホウ化してその触媒作用を封じるという方法が提案されている（例えば、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-099916号公報
特許文献2：特開平4-1242834号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、従来の立方晶窒化ホウ素コーティング法では、中間層を設ける場合には、製造プロセスが複雑になり、コストアップとなること、また場合によっては、中間層の硬さ、強度が不足のため、複合材料全体の機械的強度が低下するという課題を有する。また熱膨張係数のミスマッチで中間層あるいはcBN膜が剥れやすくなる場合があり、その製造プロセスに精密なコントロールが要求されることとなり、実施化の場合のコストアップになるという課題を有する。

[0009] また、従来の立方晶窒化ホウ素コーティング法では、基体をホウ化するに

際して、単に熱拡散によりホウ化を行っているので、ホウ化（硼化）の程度をコントロールすることが難しく、ホウ素（硼素）不足の場合は表面層の鉄系金属がホウ化されずに残るといった課題を有する。また、鉄系金属のホウ化が不十分の場合には、その触媒作用によりBNコーティング時に sp^2 結合BN相が生成しやすいという課題を有する。

[0010] 逆にホウ素過剰の場合は、例えば炭化タングステン（WC）に代表される超硬合金ではその主成分たるWCはホウ化されにくいので、WC上に固体ホウ素が残るといった課題を有する。WC上に過剰の固体ホウ素がある場合は、その窒化反応では c BNができず sp^2 結合BN相が生成しやすいという課題を有する。

これらの理由のため、超硬合金や高速度鋼のような鉄系遷移金属を含有する基材上へ c BNコーティングを実施する技術は、現在のところ十分に確立されていない。

[0011] 本発明は、前記課題を解消するためになされたもので、鉄系遷移金属を含有する基材上への sp^2 結合BNの生成を抑え、該鉄系金属の触媒作用による妨害を防ぐことにより、立方晶窒化ホウ素膜の密着性および均一性を向上させる立方晶窒化ホウ素コーティング技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意研究の結果、如上の基材に含有されている鉄系遷移金属そのものの一部を確実にホウ化（硼化）またはケイ化（珪化）することにより、上記目的が達成され得ることを見出し、本発明を導き出した。

[0013] かくして、本発明は、鉄系遷移金属を含有する基材上に、立方晶窒化ホウ素を主成分とする膜をコーティングする工程を含む立方晶窒化ホウ素コーティング方法において、前記立方晶窒化ホウ素膜をコーティングする工程の前に、前記基材上に該基材に含有されている前記遷移金属のホウ化物またはケイ化物を形成する前工程を含むことを特徴とする方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]コバルト-ホウ素系の状態図（相図）を示す。

[図2]本発明によって得られる立方晶窒化ホウ素がコーティングされたWC-C_o超合金基材を模式的に示す。

[図3]従来の方法によって得られる立方晶窒化ホウ素がコーティングされたWC-C_o超合金基材を模式的に示す。

[図4]実施例1によって得られる立方晶窒化ホウ素膜のラマン散乱スペクトル図を示す。

[図5]実施例4によって得られる立方晶窒化ホウ素薄膜のX線回折図を示す。

[図6]比較例4によって得られる立方晶窒化ホウ素薄膜のX線回折図を示す。

[図7]実施例4によって得られる立方晶窒化ホウ素膜のラマン散乱スペクトル図を示す。

[図8]鉄-ホウ素系の状態図（相図）を示す。

[図9]ニッケル-ホウ素系の状態図（相図）を示す。

発明を実施するための形態

[0015] <基材の種類>

本発明のコーティング法が適用される鉄系遷移金属を含有する基材とは、鉄系遷移金属を結合相（結合剤）とする超合金または、鉄系遷移金属を構成成分とする鋼（特に高速度鋼）である。ここで、本発明に関連して、鉄系遷移金属とは、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびニッケル（Ni）であり、特に、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびニッケル（Ni）を指称する。超合金としては、WC-C_o系合金、WC-TiC-C_o系合金、WC-TaC-C_o系合金、WC-Ni系合金、WC-Ni-Cr系合金、TiN-Ni系合金等の鉄、コバルト、ニッケルを結合剤とするものが挙げられる。このうち、最も広く用いられている超合金はWC-C_o系合金であるが、これはWCの硬度、高温強度等とCoのWCに対する良接着性により、合金としての硬度、韌性、対欠損性等の機械的特性が特に優れているからである。高速度鋼は、しばしば「ハイス」や「HSS」と略称される。

[0016] 本発明は、このような高硬度基材にcBNをコーティングするのに有効であり、得られる材料は、cBNの高硬度、耐熱性、耐酸化性、低摩耗性等を有効活用できる応用分野（例えば、切削工具、研削工具、ドリル等の加工工具、金型、ダイス、ボンディングツール等の対磨耗治具、磁気記憶媒体の保護膜等の高温・耐酸化性の低摩擦摺動部材）に用いることができる。本発明は、WC-Co系超硬合金のように、鉄系遷移金属としてコバルト（Co）を含有する基材に対して適用されるのが特に好ましい。

[0017] <ホウ化物の形成>

本発明に従うcBNコーティング法の好ましい態様においては、鉄系遷移金属を含有する基材上に立方晶窒化ホウ素をコーティングする前に、該基材上に該遷移金属のホウ化物（硼化物）を形成する前工程が含まれる。

[0018] ホウ化物を形成するこの前工程は、鉄系遷移金属を含有する基材上にホウ素をコーティングし、その後、該遷移金属とホウ素とが溶融する温度にまで加熱した後、該鉄系遷移金属とホウ素とが固化する温度にまで冷却することから成る。特に、この加熱温度が、鉄系遷移金属とホウ素とから成る2成分系における最もホウ素リッチな組成の共晶の共晶点以上であることが好ましい。

[0019] このようなホウ化物形成前工程により、基材上にホウ化物として鉄系遷移金属とホウ素との固溶体（特にホウ素リッチな固溶体）が予め形成されていることにより、sp²結合のBNの生成を抑制してcBN相がコーティングされるものと考えられる。

[0020] 以下、コバルト含有炭化タングステンから成る超硬合金基材のように鉄系遷移金属としてCo（コバルト）が含有されている場合を例にとり、本発明に従うホウ化物形成について考察する。図1は、コバルト-ホウ素2成分系の状態図（常圧下）である。コバルトのような鉄系遷移金属とホウ素の状態図は、一般に、図に示されるように、融解曲線（凝固曲線）が複数の極小値を示す複数の共晶点（温度）を示す。

[0021] 本発明に従えば、この状態図を参照して、ホウ化条件として、コバルトと

ホウ素が溶融する（液体化）する温度（図の状態図でLで示される領域の存する温度）にまで加熱した後、コバルトとホウ素とが固化する温度（図の状態図でSで示される領域の存する温度）まで冷却（急冷）する。

[0022] ここで、本発明の関与するC_o-B系においては、予め基板上にホウ素がコーティングされているので、図に示される状態図のうち、ホウ素（B）がリッチな領域、すなわち、図の右側が、温度条件を定めるのに資することができるものと考えられる。

[0023] すなわち、C_o-B系の場合、本発明に従う好ましい態様として、C_o（コバルト）とB（ホウ素）とから成る2成分系における最もホウ素リッチな組成の共晶の共晶点〔図の状態図中、Bが（原子のパーセントで）61%のC_o-B共晶点〕である1350°C以上の温度に加熱した後、その共晶点以下の温度（図の状態図で、S₁+S₂で示される領域の存する温度：例えば、1000°C以下）にまで冷却することにより、基材上にホウ化物（BリッチなC_oB固溶体）の層が形成され（成膜され）、C_o相またはC_oリッチの相は存在しないと考えられる。

[0024] 他の鉄系遷移金属についても、上記と同様に、状態図を参考にして、ホウ化物を形成するための温度条件を定めることができる。例えば、図8および図9は、鉄系遷移金属として、それぞれ、鉄およびニッケルを含有する基材のホウ化条件を定めるのに用いることのできるFe-B系の状態図およびNi-B系の状態図である。いずれの場合においても、鉄とホウ素またはニッケルとホウ素が溶融する温度（それらの状態図でLで示される領域の存する温度）にまで加熱した後、鉄とホウ素またはニッケルホウ素とが固化する温度にまで急冷する。特に、Fe-B系においては、図中に示す共晶点（1500°C）以上、また、Ni-B系においては図中に示す共晶点（1018°C）以上に加熱した後、急冷することが好ましい。

[0025] 融体（液体）の存在する温度が低い場合には、融体の存在する状態でもC_oBN堆積が可能である。液体状態のC_oとBは、例えば、WC-C_o超硬合金のようにホウ化物をつくりにくいWC粒上に固体のホウ素が存在する場合

にも、C₆₀とWCの親和性のため濡れていき、ホウ素と結合相C₆₀の相互拡散を促進し、さらにWCのホウ化も促進し、均一なcBNのコーティングが容易となり得る。

[0026] かくして、本発明に従うホウ化物形成工程においては、先ず、ホウ素（硼素）の供給を行い、ホウ素コーティングを行う。基材上へのホウ素コーティングは、既知の手段を工夫して行うことができ、例えば、ホウ素供給源として三フッ化ホウ素などを用いて、化学気相成長法（CVD：化学蒸着法）、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、レーザーアブレーション等の物理的気相成長法（PVD：物理蒸着法）、あるいは固体ホウ素粉末のシーディングのいずれかまたはこれらの手段を組み合わせることにより行うことができる。ホウ素コーティングに要する時間は、一般に、5分～20分であり、例えば、10分である。

[0027] ホウ素コーティング後、既に詳述したように、基材を所定温度に加熱して所定時間保持した後、冷却する。所定の加熱温度に保持する時間は、一般に、1分～10分間であり、また、冷却は、所定の加熱温度から冷却温度に1分以下で急冷することが好ましい。

[0028] 以上のホウ化物形成工程は、真空中、アルゴン等の不活性ガス中、窒素ガス中、または不活性ガスと窒素の混合ガス中で行うことができる。この際、水素を含むガス中または水素を含むプラズマ中で行う場合は、不活性ガス雰囲気中の場合よりかなり低い温度で、遷移金属とホウ素を共融させることができ、より低温で遷移金属のホウ化物（固溶体）を形成することができる。これは、水素が加わることで成分がひとつ増加し、融点降下が起るためと考えられる。水素を含むプラズマ中の方が、水素を含有するガス中より、この共融操作の反応速度を上げることができる。

[0029] <ケイ化物の形成>

本発明に従うcBNコーティング法の別の好ましい態様においては、鉄系遷移金属を含有する基材上に該遷移金属のケイ化物（珪化物）を形成する前工程が含まれる。

B（ホウ素）はCo（コバルト）などの鉄系遷移金属とは反応が遅いので、Bと該遷移金属とが熔融してBがCoに入り易いようにして、液体から固体に冷却することが必要である。これに対して、Si（ケイ素：珪素）はCoなどの鉄系遷移金属とは反応し易いので、従来から知られた各種手段により、高温で該遷移金属の表面に蒸着させることにより、その遷移金属のケイ化物を得ることができる。すなわち、本発明に従いケイ化物を形成する前工程は、ケイ素供給源となる原料から、化学気相成長法（CVD：化学蒸着法）または物理的気相成長法（PVD：物理蒸着法）により、鉄系遷移金属を含有する基材の表面にケイ素を蒸着させることにより、該遷移金属のケイ化物を形成することから成る。

[0030] CVD法には、プラズマCVDや光CVD等が知られているが、本発明にはプラズマCVDが適している。ケイ素供給源となる原料ガスをアルゴンまたはアルゴン+水素などの雰囲気中で、加熱した基材に蒸着させることにより、鉄系遷移金属のケイ化物が形成される。CVD法の原料ガスとしては、シラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）、ジクロルシラン（ SiH_2Cl_2 ）、四塩化珪素（ SiCl_4 ）等の珪素を含むガス、あるいはモノメチルシラン（ SiH_3CH_3 ）、テトラメチルシリコン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）、テトラエトキシシリコン（TEOS： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）等の珪素および／または炭素を含むガスが挙げられる。

[0031] 基材温度を、 300°C 以上、好ましくは 500°C 以上とすることで、直接鉄系遷移金属のケイ化を行うことができる。鉄系遷移金属を結合相とする超硬合金の場合には、超硬物質相〔例えば、コバルト含有炭化タングステン（ WC-Co ）の場合には、WC相が該当する〕は、鉄系遷移金属相よりケイ化反応が遅く、 500°C 程度では十分にケイ化されないことから、ケイ素の気化しやすい条件（例えば、低温でのCVD法または水素プラズマ中でのケイ化）で、鉄系遷移金属相のみをケイ化することができる。基材を 800°C 以上に加熱すると、超硬物質相もケイ化される。

[0032] PVD法としては、イオンビーム蒸着、イオンプレーティングまたは固体

ケイ素をターゲットとして電子ビーム蒸着やスパッタリングすることが挙げられ、好ましい手法としてアルゴンなどの不活性ガス中での高周波スパッタリング法が例示される。PVDの場合、基材表面に存在する当初の固体ケイ素が薄い場合でも、その後の加熱により固体ケイ素が結合相に吸収ケイ化されて十分なケイ化物層が形成される。

[0033] <cBNのコーティング>

以上のようにして、鉄系遷移金属を含有する基材上に、該金属のホウ化物またはケイ化物を形成した後に、cBNのコーティング（成膜）を実施する。このcBNの成膜は、これまで知られている立方晶窒化ホウ素の化学気相成長法（CVD）、物理的気相成長法（PVD）のいずれかあるいはそれら組み合わせた方法を用いることにより行うことができる。すなわち、プラズマジェット、マイクロ波プラズマ、誘導結合型プラズマ、電子サイクロトロン共鳴プラズマなどのさまざまな高密度プラズマを用いるプラズマCVD法、バイアススパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンビームアシスト蒸着等のPVD法を用いることができる。

[0034] このうち、フッ素を用いるプラズマCVD法が特に好ましい。すなわち、ジボラン、三フッ化ホウ素等のホウ素源、窒素、アンモニア等の窒素源、及び三フッ化ホウ素、フッ素、フッ化水素等のフッ素源を気相中に供給し、気相をプラズマ化により活性化し、立方晶窒化ホウ素を基体上へ析出させる。このCVDの実施により、後述するように、特に結晶性のよいcBN膜を高い密着性でコーティングすることができる。

[0035] フッ素を用いるプラズマCVD法によるcBNのコーティングに際しては、反応容器壁或いは反応容器内に設置した参照電極に対し、基体にバイアス電圧をかける。反応とプラズマの制御のために水素および希ガスのうちどちらか単独を或いは両方を加えることができる。プラズマの種類としては、プラズマジェット、マイクロ波プラズマ、誘導結合型プラズマ、電子サイクロトロン共鳴プラズマなどのさまざまな高密度プラズマを利用できる。

[0036] 基体バイアスには直流、交流、高周波、或いはそれらの重積、或いはそれ

らをパルス化した電源のいずれでも用いることができる。最適なバイアス電圧は、ガス圧、ガス組成、基体温度等により異なるが、 $0 \sim -150$ V程度、プラズマの種類によっては $0 \sim +100$ V程度の正のバイアスを用いることも可能である。

[0037] <材料の特性>

本発明に従えば、超硬合金や高速度鋼などの基材に対して、高結晶性のcBNが高密着度にコーティングされた優れた被覆材料が得られる。

すなわち、得られるcBN膜は、ラマンスペクトルでcBNの光学的縦波モードのフォノンによるラマン散乱又は光学的横波モードのフォノンによるラマン散乱のいずれか一方あるいは両方の半値幅が、 50 cm^{-1} 以下のピークを示し、あるいは、薄膜X線回折で、前記表面膜の立方晶窒化ホウ素の(111)、(200)、(220)、(311)の内のいずれか1の反射ピークの 2θ の半値幅が、それぞれ1.5、2.5、2.5、3度以下であるような高い結晶性を有する。さらに結晶性がよい場合は、上記ラマンピークの半値幅は 25 cm^{-1} 以下に、X線回折の(111)、(200)、(220)、(311)の内のいずれか1の反射ピークの 2θ の半値幅が、それぞれ1.5、1.5、2度以下となる。

[0038] また、本発明によって得られるcBNコート材料は、cBNの密着度が高く、スクラッチテストにより密着度を測定すると、本発明によるホウ化物を形成させた場合、剥れ加重は30N以上であり、また、本発明によるケイ化物を形成させた場合は10N以上であることが確認されている。

[0039] 本発明に従えば、このように密着性の優れたcBN被覆材料が得られる様子をWC-C_o系超硬合金の場合を例として模式的に説明すると次のようになる：すなわち、図2に示すように、ホウ化物またはケイ化物の相2が、基体3（WC相31およびC_o相32からなる）と、cBN膜1との間の中間層として存在する。ホウ化物またはケイ化物の相2は、より詳細には、WC相31と接する面ではタングステンのホウ化物またはケイ化物が主に生じており、C_o相32と接する面ではコバルトのホウ化物またはケイ化物が主に

生じている。また、ケイ化物を形成させる場合、前述のように、基材の温度を調節する等の手段により、専らC_oとケイ化物を形成させ、WC相にはcBNが直接コーティングされていることもある。なお、超硬物質相（WC相）に直接cBNがコーティングされている場合には、弾性率が高いという特性があり、一方、ケイ化物が基体表面の全面に存在する場合には、じん性が高いという特性がある。コーティングによりこのような特性の違いがあるために、用途に応じて両者を使い分けて利用することができる。

[0040] これに対して、従来のcBNコーティング方法では、図3に示すように、s p²結合BN膜100が、基体3に成膜されること（同図(a)）や、cBNをコーティングする場合に、分厚いs p²結合BN膜100が、基体3に成膜されること（同図(b)）があり、s p²結合BN膜100上のcBNコーティングが剥がれ易い状態であった。しかし、本発明のcBNコーティング方法では、C_o（コバルト）がホウ化物（ホウ素との固溶体）またはケイ化物となることで、s p²結合BN生成への触媒作用が抑制され、図2に示すように、cBN膜の生成と密着性の向上が可能となった。本発明のcBN膜は基体側にごく微量のs p²結合BNが存在する場合があるが、この場合もcBN膜の密着性は良好である。

[0041] 本発明の実施に際して、化学気相成長法（CVD：化学蒸着法）により、ホウ化物またはケイ化物の形成およびその後の立方晶窒化ホウ素を主成分とする膜のコーティングを実施する場合には、供給ガスを切り替えることにより、同一装置内で共通化して実施できることとなり、製造工程を簡略化して作業負担を軽減することができる。ホウ化物またはケイ化物の形成およびcBNコーティングのいずれかあるいは複数の工程がPVD法の場合でも、それらの工程を工夫することにより同一装置内で全工程を実施することができる。

[0042] なお、上記では、cBNコーティングの対象となる基材として、主として、C_o（コバルト）を結合相とする超硬合金について説明したが、本発明は、鉄系遷移金属を含有する他の種類の基材にも同様に適用できる。この場合

でも、上述したcBNコーティングと同等なcBNコーティングを実施することができる。

[0043] 以下、本発明の特徴をさらに具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

下記実施例のうち、実施例1-3は、cBNコーティングの前にホウ化物を形成する例であり、実施例4および5は、cBNコーティングの前にケイ化物を形成する例である。また、剥れ加重は、ダイヤモンド圧子を押し付け加重を増しながら引っ張るスクラッチ試験により測定したものである。

実施例 1

[0044] アルゴンと三フッ化ホウ素と水素ガス(20:0.01:0.1)のプラズマから、基板温度700°Cにて、6%コバルト含有炭化タングステン(以下WC-6%Co)基板上に10分間ホウ素膜を堆積し、そのままアルゴン-水素プラズマ(20:0.1)中で1100°Cに5分間加熱後、500°Cに冷却してホウ化物を形成した。その後アルゴン-三フッ化ホウ素-水素-窒素ガス(20:0.003:0.005:1.5)からのプラズマCVDにより基板温度850°C、基板バイアス-85Vにて20分間の反応によりcBN膜を堆積させた。

[0045] これらのプロセスは、全て同じ反応槽内で圧力50 Torrでアークジェットプラズマを用いて行った。このcBN膜の膜厚は4ミクロンであった。密着性をアコースティックエミッション付きスクラッチテスト機で調べたところ、剥れ加重は40Nであった。

[0046] この膜のラマン散乱スペクトルを図4に示すが、光学的縦波モードのフォノンによるラマン散乱又は光学的横波モードのフォノンによるラマン散乱のピークの半値幅はそれぞれ、20.1、39.1 cm⁻¹であった。

[0047] (比較例1)

実施例1と同じ装置で、WC-6%Coの基板上に、ホウ素コートのプロセスなしに、アルゴン-三フッ化ホウ素-水素-窒素ガス(20:0.003:0.005:1.5)からのプラズマCVDにより基板温度850°C、

基板バイアス -85V にて20分間の反応をさせたところ、 sp^2 結合のBNを主成分とするやわらかな剥れやすい膜が得られたのみであった。

[0048] (比較例2)

実施例1と同じプロセスであるが、アルゴン-水素中プラズマ中の 1100°C での加熱なしにBN成膜を行ったところ、 sp^2 結合BNの上にcBNの生成した膜が得られたが、取り出し後数時間で剥れてしまった。

[0049] (比較例3)

実施例1と同じプロセスであるが、アルゴン-水素プラズマ中の 1100°C での加熱の代わりに、アルゴンのみのプラズマ中の 1100°C での5分間の加熱の後にBN成膜で得られた膜は、 sp^2 結合BNの上にcBNの生成した膜であったが、スクラッチテストによる剥れ加重は $<1\text{N}$ と密着性が劣っていた。

実施例 2

[0050] 実施例1と同じプロセスであるが、アルゴン-水素プラズマの代わりに、アルゴンのみのプラズマ中での1分間の 1370°C の加熱後、 850°C の成膜で得られたcBN膜は剥れ加重 30N の密着性を示した。

実施例 3

[0051] WC-6%Co基材上に、アルゴン中の高周波スパッタリングにより、約 $1\mu\text{m}$ のホウ素膜をコーティングした。その後、実施例1と同じアークジェットプラズマCVD装置にてアルゴンプラズマ中 1370°C で1分間の加熱後 500°C まで冷却し、アルゴン-三フッ化ホウ素-水素-窒素ガス(20:0.003:0.005:1.5)からの 50Torr でのプラズマCVDにより基板温度 850°C 、基板バイアス -85V にて20分間の反応によりcBN膜を堆積させた。 850°C の成膜で得られたcBN膜は、剥れ加重 30N の密着性を示した。

これら実施例および比較例の結果を下記の表にまとめて一覧で記載した。

[0052]

[表1]

	ホウ素コート	アニール (固溶体化)	膜の主成分	膜厚(μm)	剥れ加重(N)
実施例 1	有	Ar-H ₂ 中、1100°C	cBN	4	40
比較例 1	無	無	sp ² BN	—	<1
比較例 2	有	無	sp ² BN+cBN	—	—
比較例 3	有	Ar 中、1100°C	sp ² BN+cBN	4.2	<1
実施例 2	有	Ar 中、1370°C	cBN	4	30
実施例 3	有	Ar 中、1370°C	cBN	3.8	30

実施例 4

[0053] アルゴンと四塩化珪素と水素ガス（20：0.005：0.01）のプラズマから、基板温度800°Cにて、WC-6%Coを10分間ケイ化（珪化）し、その後アルゴン、三フッ化ホウ素、水素、窒素ガス（20：0.003：0.005：1.5）からのプラズマCVDにより基板温度850°Cにて20分間の反応によりcBN膜を堆積させた。これらのプロセスは全て同じ反応槽内で圧力50 Torr下でのアークジェットプラズマを用いた。このcBN膜の膜厚は4ミクロンであった。

[0054] この膜の薄膜X線回折図を図5に示す。sp²結合のBNのピークは目立たず、cBNのピークが見られ、特に111反射は鋭いピークとなっている。そのほかにWSi₂とCoSiが現れている。

[0055] この膜のラマン散乱スペクトルを図7に示す。光学的縦波モードのフォノンによるラマン散乱および光学的横波モードのフォノンによるラマン散乱の半値幅はそれぞれ20.4、34.1 cm⁻¹であった。この膜は密着性がよく、スクラッチテストによる密着性テストでは、剥れ加重は40Nであった。

[0056] （比較例4）

実施例4と同じプロセスにおいて、最初のケイ化処理なしにBNの成膜を行った場合は、図6の薄膜X線回折図に示すように、sp²結合のBNを主成分（tBN）とする、剥れやすい膜しか得られなかった。膜厚は4.3ミクロンであった。cBNは非常に弱く、tBNが最も強く現れている。この膜に、スクラッチテストによる密着性テストを行ったところ、剥れ加重は1N

以下であった。

実施例 5

[0057] 6%コバルト含有炭化タングステン（以下WC-6%Co）基材上に、アルゴン中の高周波スパッタリングにより、約100nmの珪素膜をコーティングした。これをヘリウム-窒素-三フッ化ホウ素-水素ガス（80：20：1.5：15）からの高周波誘導プラズマCVD法にて基体温度700℃で300mTorrの圧力下、+30Vのバイアス電圧を用いた30分の成膜により、cBNを主成分とする約2ミクロン厚の膜を得た。この膜に、アコースティックエミッション付きスクラッチテスト機による密着性テストを行ったところ、剥れ加重は10Nであった。

[0058]（比較例5）

同じ材質の基材を用い、珪素コーティングなしで、ヘリウム-窒素-三フッ化ホウ素-水素ガス（80：20：1.5：15）からの高周波誘導プラズマCVD法にて、基体温度700℃で300mTorrの圧力下、+30Vのバイアス電圧を用いてBN膜をコートし、cBNおよびsp²結合のBNからなる約2ミクロン厚の膜を得た。この膜にスクラッチテストによる密着性テストを行ったところ、剥れ加重は1N以下であった。

産業上の利用可能性

[0059] 高硬度基体との高密着性のc-BN膜被覆複合体で、高硬度、高耐摩耗性、高耐熱性、高熱伝導度が必要とされる切削工具、研削工具、ドリル等のコーティングへの応用、および耐摩耗性コーティング等への応用が期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 鉄系遷移金属を含有する基材上に、立方晶窒化ホウ素を主成分とする膜をコーティングする工程を含む立方晶窒化ホウ素コーティング方法において、
前記立方晶窒化ホウ素膜をコーティングする工程の前に、前記基材上に該基材に含有されている前記遷移金属のホウ化物またはケイ化物を形成する前工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記前工程が、前記鉄系遷移金属を含有する基材上にホウ素をコーティングし、その後、該遷移金属とホウ素とが溶融する温度にまで加熱した後、該遷移金属とホウ素とが固化する温度にまで冷却することにより、該遷移金属のホウ化物を形成することから成る、請求項1に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項3] 前記加熱温度が、前記鉄系遷移金属とホウ素とから成る2成分系における最もホウ素リッチな組成の共晶の共晶点以上である、請求項2に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項4] 前記加熱およびその後の冷却を水素を含むガスまたは水素を含むプラズマ中で行う、請求項2に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項5] 前記前工程および前記立方晶窒化ホウ素膜コーティング工程を同一の装置内で行う、請求項2から請求項4のいずれかに記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項6] 前記基材が、前記鉄系遷移金属を結合相とする超硬合金である、請求項2から請求項5のいずれかに記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項7] 前記基材が、WC-C系超硬合金である、請求項6に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。
- [請求項8] 前記前工程が、化学気相成長(CVD)法または物理気相成長(PVD)法により、鉄系遷移金属を含有する基材の表面にケイ素を蒸着

させることにより該遷移金属のケイ化物を形成することから成る、請求項 1 に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。

[請求項9] 前記前工程および前記立方晶窒化ホウ素膜コーティング工程を同一の装置内で行う請求項 8 に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。

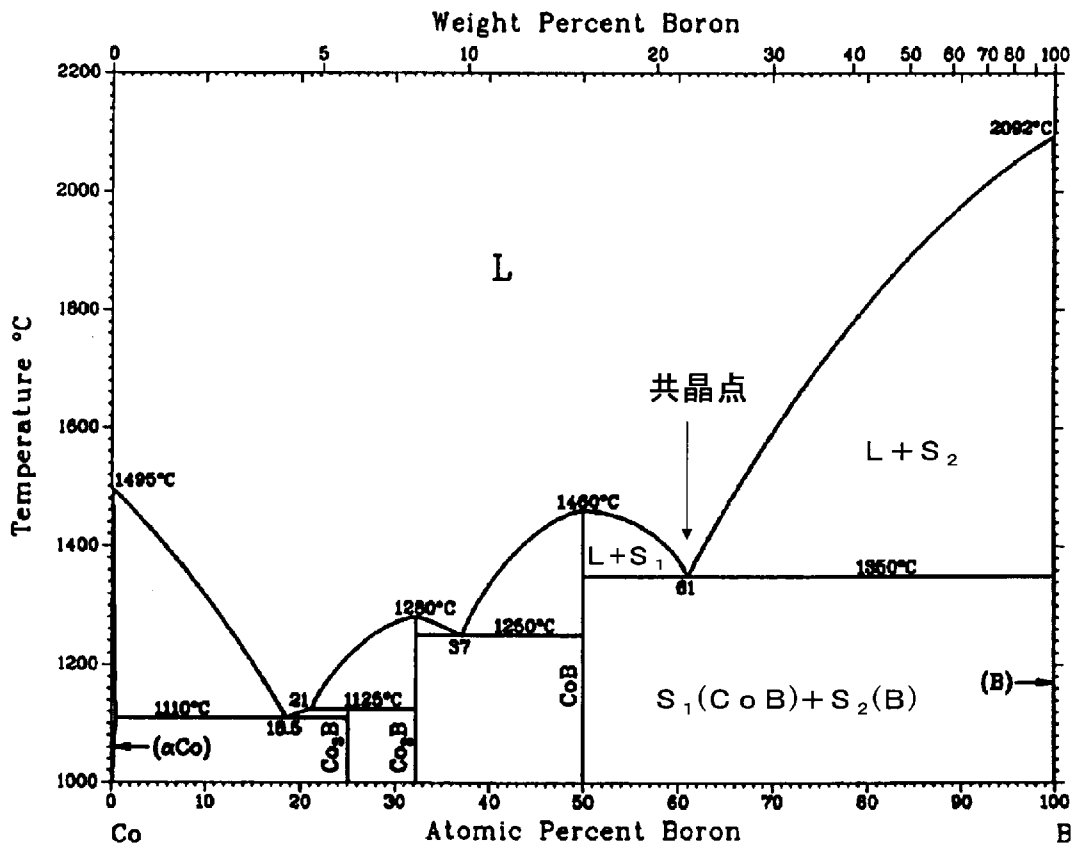
[請求項10] 前記基材が、前記鉄系遷移金属を結合相とする超硬合金である、請求項 8 または 9 に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。

[請求項11] 前記基材が、WC-C_o系超硬合金である、請求項 10 に記載の立方晶窒化ホウ素コーティング方法。

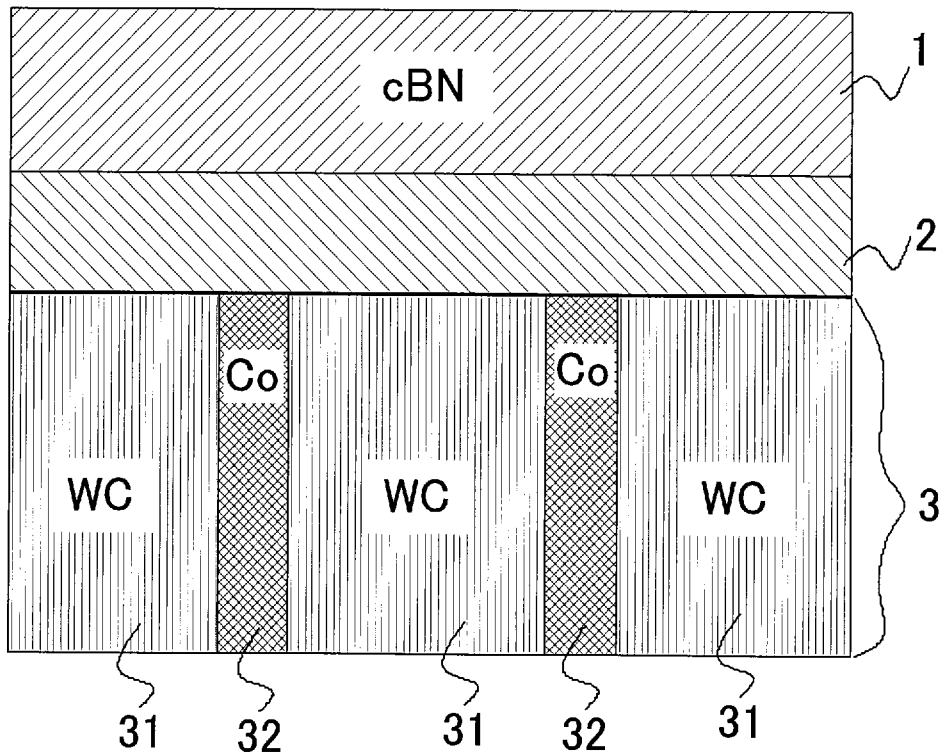
[請求項12] ホウ化またはケイ化された鉄系遷移金属を含有する基材上に立方晶窒化ホウ素を主成分とする膜がコーティングされた被覆材料であって、前記コーティングされた立方晶窒化ホウ素が、光学的縦波モードのフォノンによるラマン散乱および光学的横波モードのフォノンによるラマン散乱のいずれか一方または両方の半値幅が 50 cm^{-1} 以下のピークを示し、且つ、スクラッチテストにより 10 N 以上の剥れ荷重を有することを特徴とする被覆材料。

[図1]

B-Co(共晶系)

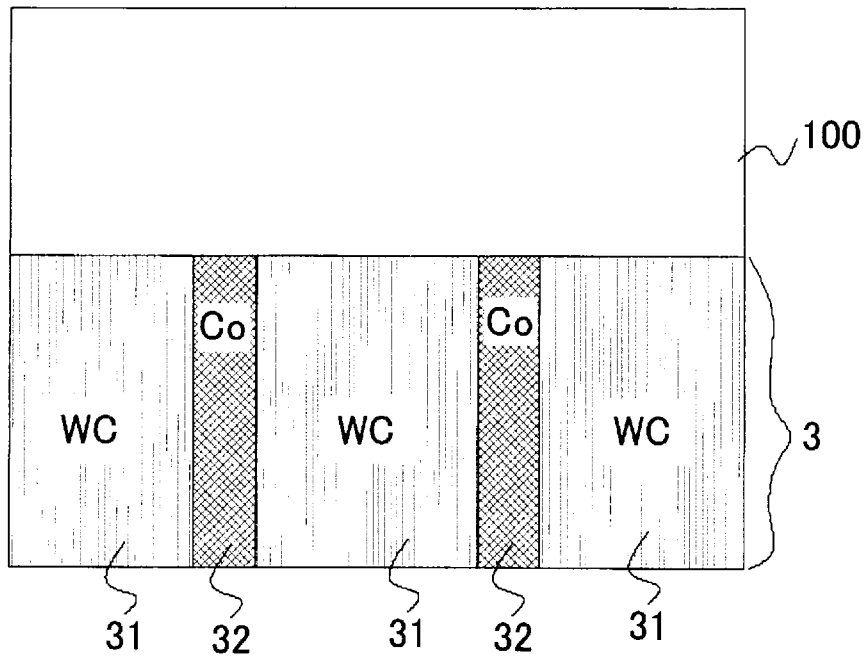


[図2]

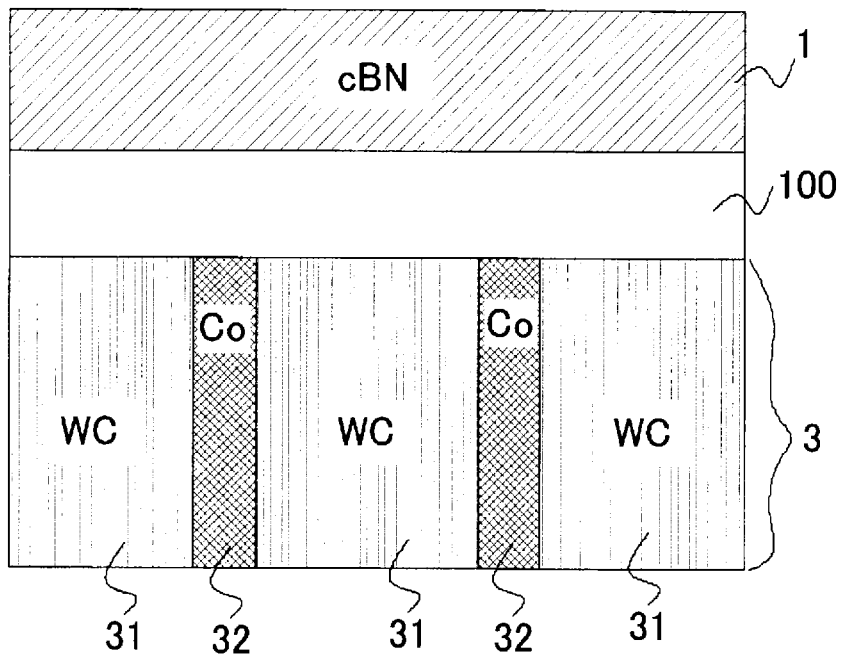


[図3]

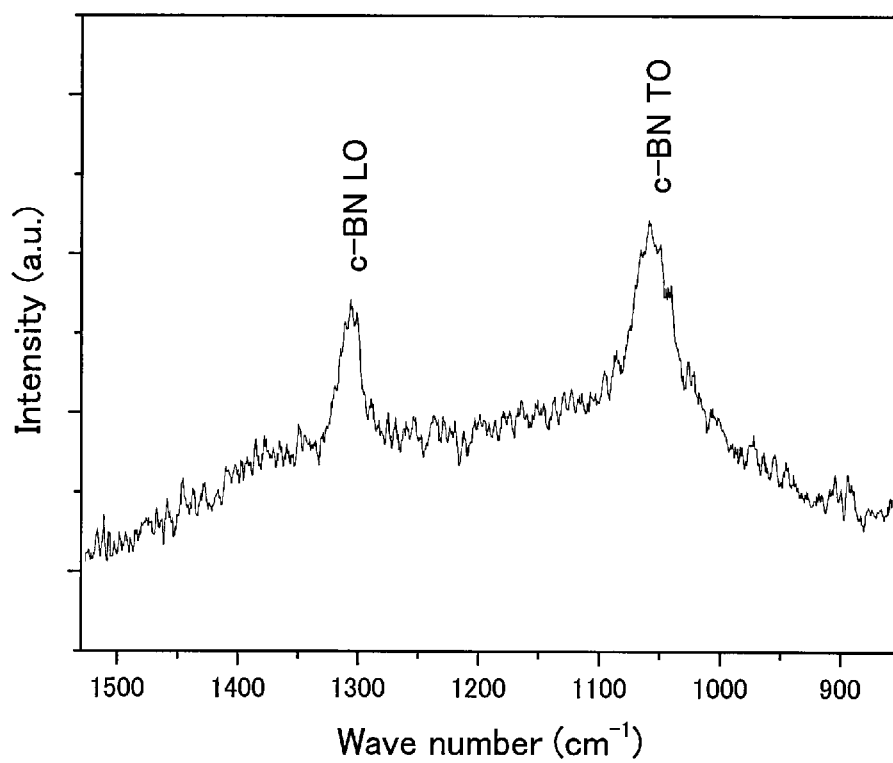
(a)



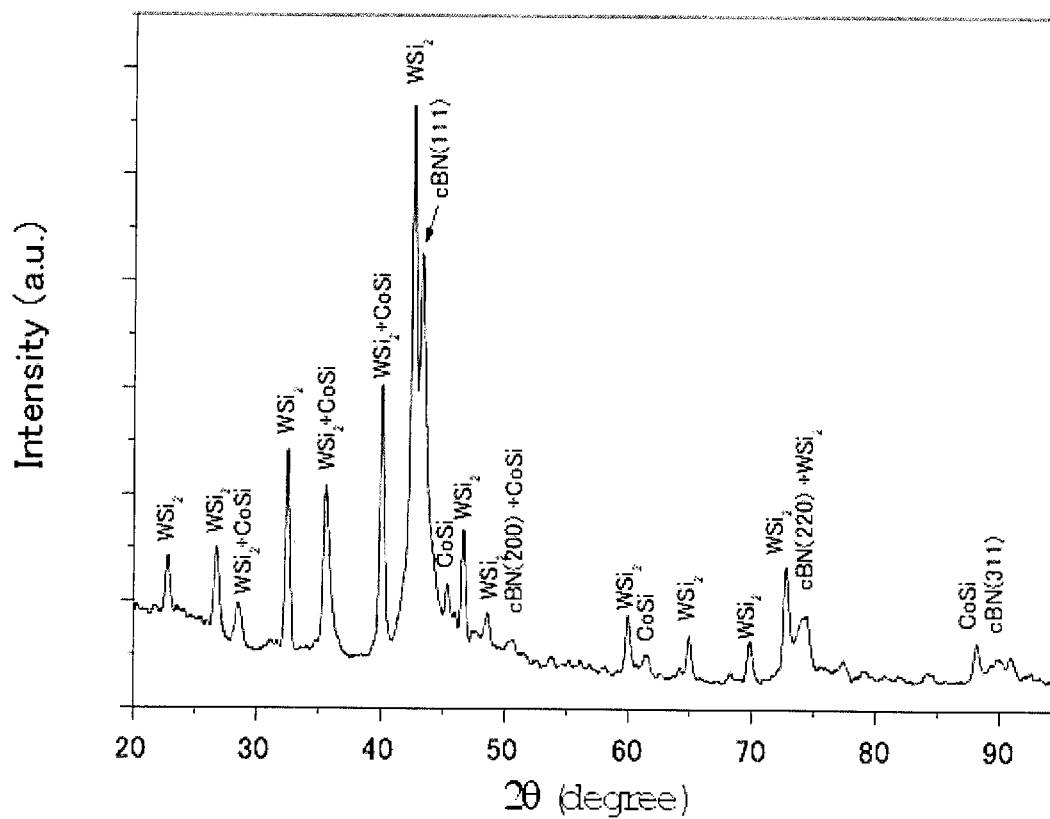
(b)



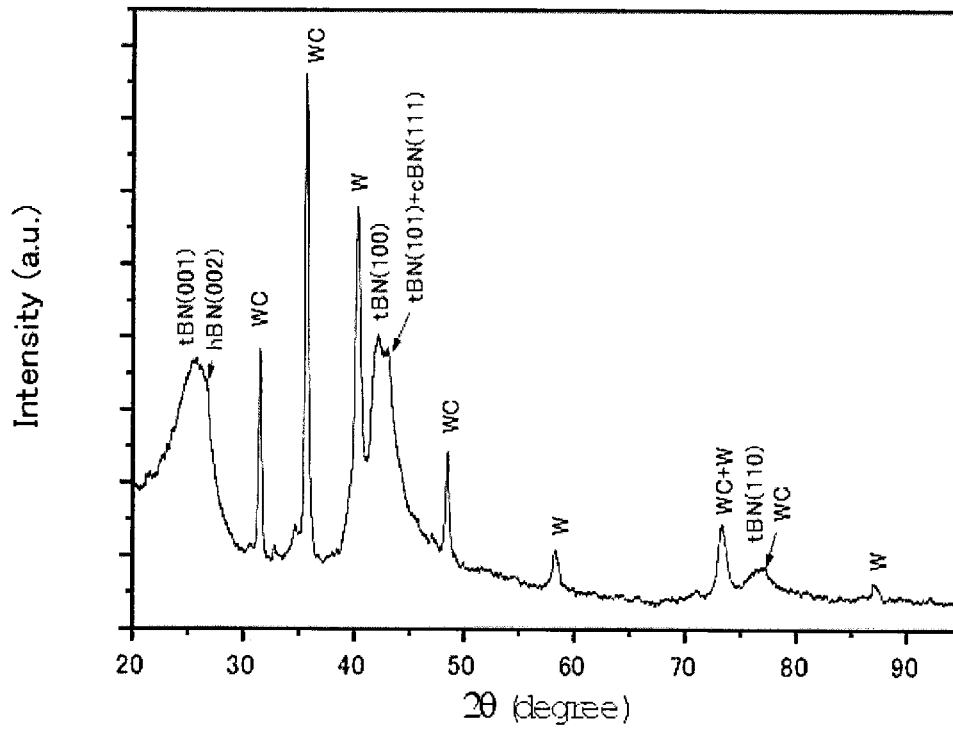
[圖4]



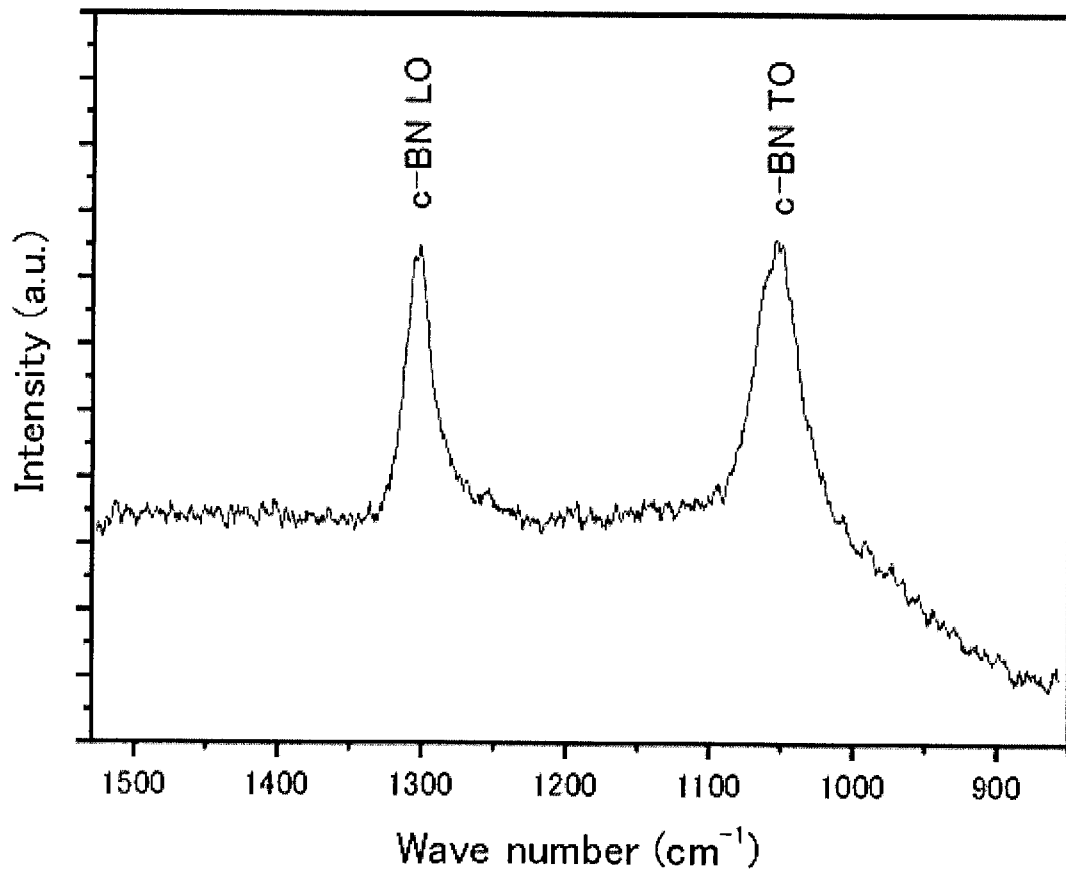
[圖5]



[圖6]

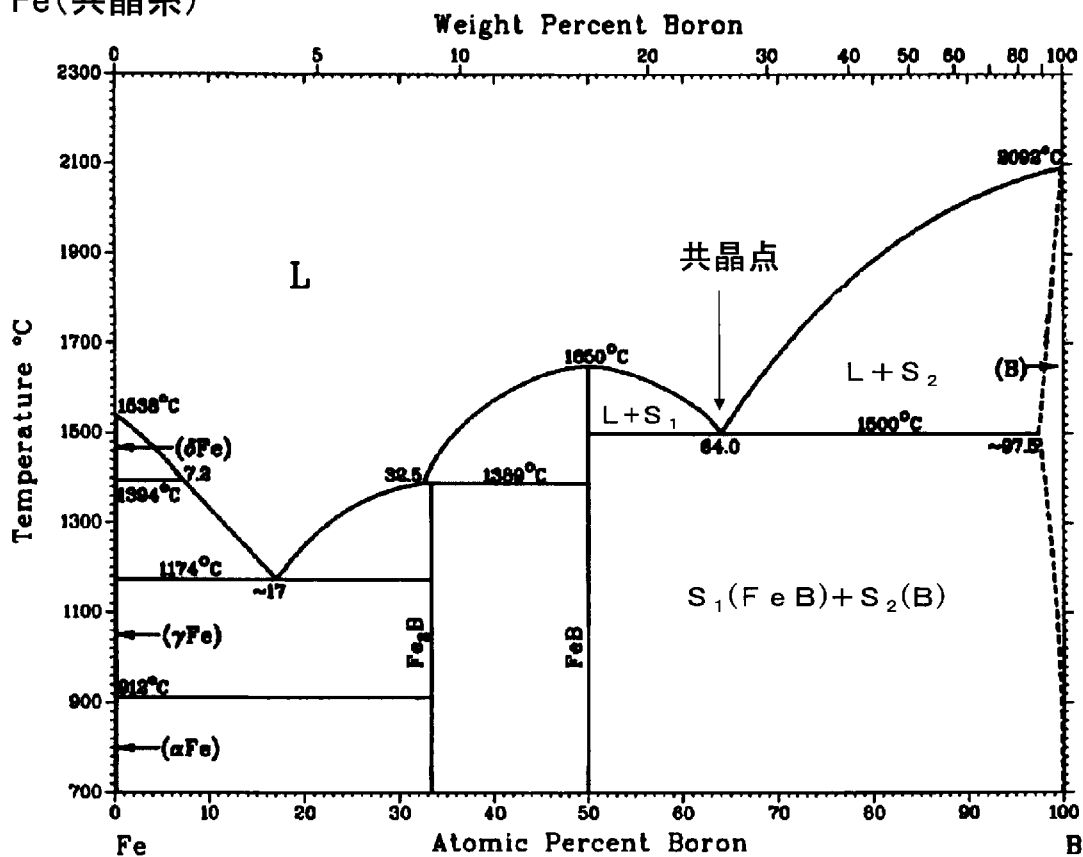


[圖7]



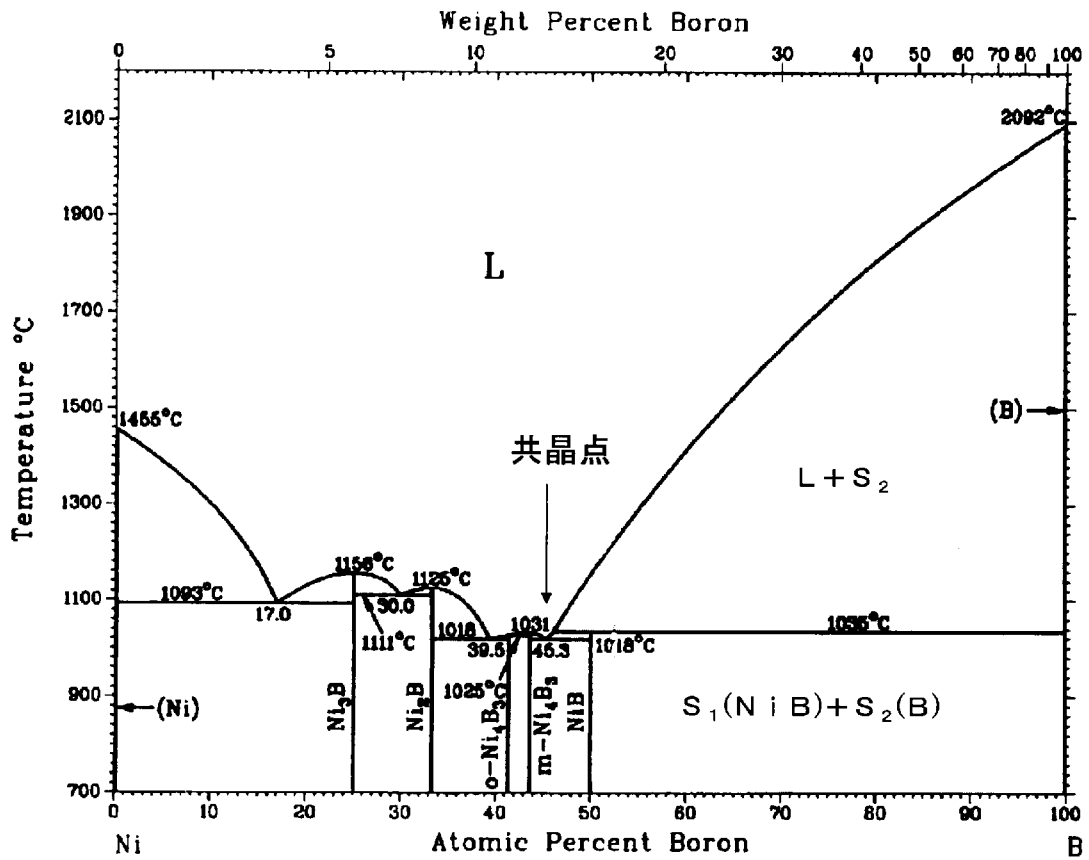
[图8]

B-Fe(共晶系)



[图9]

B-Ni(共晶系)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/38(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C23C16/02(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)

C23C16/00-16/56, B23B27/14, C23C14/00-14/58

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X Y	JP 7-300665 A (Yuken Industry Co., Ltd.), 14 November 1995 (14.11.1995), claims; paragraphs [0015], [0023] to [0029] (Family: none)	1 2, 3, 5-7
Y	JP 4-124283 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 April 1992 (24.04.1992), page 1, lower right column, line 16 to page 2, upper left column, line 1; example 2 (Family: none)	1-3, 5-7, 12
Y	Tatsumi USAMIA, et al., Deposition of BN films on metal substrates from a fluorine-containing plasma, Surface & Coatings Technology, 2009, vol.203, p.929-933	1-3, 5-7, 12

 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
21 February, 2011 (21.02.11)Date of mailing of the international search report
08 March, 2011 (08.03.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3499799 A (TEXAS INSTRUMENTS INC.), 10 March 1970 (10.03.1970), column 1, lines 15 to 25; column 4, lines 63 to 75; column 5, line 23 to column 6, line 6 & GB 1083522 A & DE 1521528 A & FR 1419982 A & NL 6414325 A	2, 3, 5-7, 12
A	JP 62-109976 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 21 May 1987 (21.05.1987), claims; page 2, lower right column, lines 8 to 12; page 3, lower right column, lines 4 to 6; examples 3, 4 (Family: none)	1, 8-12
A	J.WANG, et al., NEW METHOD FOR PREPARING CUBIC BORON NITRIDE HARDENED LAYERS, Surface Engineering, 2003, Vol.19, No.5, p.369-372	1-7, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050292

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In the invention described in claim 1, a part in which a preliminary step of forming a boride of a iron-type transition metal is carried out is not novel over the invention disclosed in Document 1 shown below, has no special technical feature, and therefore does not comply with the requirement of unity of invention *a posteriori*.

In the inventions described in claims 1-7 and 12, parts in which a boride is formed are the main group of inventions.

JP 7-300665 A (Yuken Industry Co., Ltd.) 14 November 1995 (14.11.1995)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C16/38(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C23C16/02(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 (IPC))
 Int.Cl. C23C16/00-16/56, B23B27/14, C23C14/00-14/58

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
X Y	JP 7-300665 A (ユケン工業株式会社) 1995. 11. 14, 特許請求の範囲, 【0015】、【0023】 - 【0029】 (ファミリーなし)	1 2, 3, 5-7
Y	JP 4-124283 A (住友電気工業株式会社) 1992. 04. 24, 第1頁右下欄 16行-第2頁左上欄1行, 実施例2 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 12
Y	Tatsumi USAMIA, et al., Deposition of BN films on metal substrates from a fluorine-containing plasma, Surface & Coatings Technology, 2009, vol.203, p.929-933	1-3, 5-7, 12

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.02.2011	国際調査報告の発送日 08.03.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	US 3499799 A (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 1970.03.10, 第1欄15-25行, 第4欄63-75行, 第5欄23行-第6欄6行 & GB 1083522 A & DE 1521528 A & FR 1419982 A & NL 6414325 A	2, 3, 5-7, 12
A	JP 62-109976 A (東芝タンガロイ株式会社) 1987.05.21, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄8-12行, 第3頁右下欄4-6行, 実施例3, 4 (ファミリーなし)	1, 8-12
A	J. WANG, et al., NEW METHOD FOR PREPARING CUBIC BORON NITRIDE HARDENED LAYERS, Surface Engineering, 2003, Vol. 19, No. 5, p. 369-372	1-7, 12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明において、鉄系遷移金属のホウ化物を形成する前工程を行う場合の発明は、以下の文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないから、事後的に単一性の要件を満たさない。

請求項1～7、12に係る発明において、鉄系遷移金属のホウ化物を形成するものが主発明である。

JP 7-300665 A (ユケン工業株式会社) 1995.11.14

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。