

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5387815号
(P5387815)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00 A
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	C 2 3 C	26/00 C
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B	27/14 A
B 2 3 B 27/20 (2006.01)	B 2 3 B	27/20 A
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06 J

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-273051 (P2008-273051)
 (22) 出願日 平成20年10月23日(2008.10.23)
 (65) 公開番号 特開2010-99916 (P2010-99916A)
 (43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)
 審査請求日 平成23年9月8日(2011.9.8)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (73) 特許権者 504145342
 国立大学法人九州大学
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 (74) 代理人 100093816
 弁理士 中川 邦雄
 (72) 発明者 松本 精一郎
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 堤井 君元
 福岡県福岡市東区箱崎町六丁目10番1号
 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体と、前記基体表面上に形成された周期律表の第4族金属(Ti、Zr、Hf)、第5族金属(V、Nb、Ta)、前記第4族金属及び第5族金属の窒化物又はホウ化物或いはホウ窒化物の内から選ばれるいずれか1種以上の成分よりなる中間層と、前記基体表面に中間層を形成後、水素ガス或いは水素プラズマ中で基体及び中間層をアニール処理し、前記中間層の表面に被膜した立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜とから形成される立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料であって、前記表面膜の立方晶窒化ホウ素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の半値幅が、50cm⁻¹以下のピークを示すか、

或いは、

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度以下であることを特徴とする

立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料。

【請求項2】

前記立方晶窒化ホウ素を、ホウ素源、窒素源及びフッ素源を含むガスのプラズマを用いて、前記基体上に析出させたことを特徴とする請求項1に記載の立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料。

【発明の詳細な説明】

【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た複合材料に関するもので、より具体的には、切削工具、耐摩耗性治具、高熱伝導性基板、耐熱高絶縁性コーティング、高温電子材料等に応用可能な立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

立方晶窒化ホウ素（以下、 c -BNともいう。）は、その高い、硬度、耐摩耗性、しゅう動性、熱伝導性、電気絶縁性のため、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としても永年期待されてきた。

【0003】

しかし、従来の c -BN膜をコーティングする方法は、強いイオン bombard を用いるため、膜内の内部応力が大きく金属やセラミック等の基体との密着力が十分でなく、密着性の十分な $1\mu\text{m}$ 以上の膜を得ることは困難であった。また、その c -BN被覆膜は強いイオン衝撃を用いて作成するため結晶性が悪く、ラマンピークは観察されず、X線回折での c -BNのピークもブロードであった。

【0004】

この密着性を改善するために、 c -BN被覆膜と基体との間に、中間層を介在させる方法も以下の文献のように種々提案されてきた。

【0005】

特に、特許文献1～5、7、10には、本発明と同じく、周期律表の第4、第5族金属或いはSi、Alとその窒化物、ホウ化物或いはホウ窒化物を中間層として用いている場合がある。

【特許文献1】特許第3679046号公報/第1層(第4族、第5族、第6族金属、Si)-(C、N、O)、第2層Ti-(C、N、O)+数ナノ～数十ナノのBN

【特許文献2】特開平2004-338041号公報/第1層窒化チタン、第2層Ti-B-N、第3層 c -BN(10-70mol%)、厚さ $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$

【特許文献3】特開平10-204618号公報/第1層Ti、第2層TiB_x($x=1.5\sim 2$)、第3層Ti_yB_zN_{1-z}($y=0.6\sim 1.5$ 、 $z=0.05\sim 0.4$)、第4層 c -BN

【特許文献4】特開平8-165558号公報/第1層Zr、Hf、V、Ta、Nb、Cr、Mo、Wのホウ化物、炭化ホウ素及びそれらの相互固溶体、第2層 c -BN又は硬質窒化ホウ素

【特許文献5】特開平4-246164号公報/第1層窒化チタン、第2層窒化チタン+窒化ホウ素、第3層 c -BN

【特許文献6】特開平4-168263号公報/第1層金属、(第2層金属間化合物、)第3層BrichBN($B/N>1.5$)、第4層 c -BN

【特許文献7】特開平4-147682号公報/第1層チタンアルミニウム複窒化物、或いはチタン第4族第5族金属複窒化物、第2層 c -BN

【特許文献8】特開平4-124283号公報/第1層基体のホウ化処理によるホウ化物、第2層窒化ホウ素

【特許文献9】特開平3-260054号公報/第1層チタン、第2層傾斜組成構造ホウ素-窒素化合物、第3層 c -BN

【特許文献10】特許公報3-13305号公報/第1層Ti及びHfの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、酸化アルミニウムの1種の単層或いは2種以上の複層($0.5\sim 5\mu\text{m}$)、第2層 $0.3\sim 4$ 原子%Ti固溶 c -BN

【非特許文献1】M.Keuncke, E. Wiemann, K.Weigel, S.T. Park, K. Bewilogua, Thin Solid Films 515,967 (2006).

10

20

30

40

50

【非特許文献2】S.F.Wong, C.W. Ong, G.K.H. Pang, Q.Li, W.M. Lau, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1632.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、これらのいずれの方法でも、従来の結晶性の良くないc-BNの作成法を用いているため、基体との密着性は十分でなく、またそのc-BNとしての特性は良くなく、実用に供せられるc-BN被覆膜材料は現在まで開発されていない。

【0007】

また、非特許文献1はTiN或いはTiAlNを中間層としているが、さらにその上層の炭化ホウ素、B-C-Nの傾斜組成層をも中間層としており、またc-BN被覆膜の厚みは1.2 μ mにとどまっている。非特許文献1において、その複合素材の機械的性質を評価しているが、これらの構造・膜厚のため、工具としての実用化までには至っていない。

【0008】

非特許文献2は、本発明に用いられる第4族金属のひとつであるZrを炭化タンゲステン基体上にコートし、さらにc-BN膜を被覆後、全体をより高温でアニールすることにより、c-BN被覆膜と基体との間にZrの窒化物、ホウ化物が生成し、密着性が向上すると報告している。しかしながら、c-BN被覆膜の作成法は、従来法であるイオンアシストの物理的蒸着法であり、結晶性が悪く、残留応力は高いと推定される。また、そのc-BN層は72nmの厚さに過ぎず、この厚さでは密着性の評価には不十分であり、またそれより厚い密着性のよい表面膜が作成できるかどうか不明である。

【0009】

本発明者らは、フッ素を含むガス系からの作成法で、低残留応力で高結晶性のc-BN被覆膜の作成に成功している(非特許文献3)。このc-BN被覆膜の高結晶性は、明瞭なc-BNの特性ラマン散乱ピーク及びシャープなc-BNのX線回折ピークが観察されることで示されている。この作成法による膜は厚く作ることができるため、それまで正しく評価できなかったc-BN膜の硬度や弾性率が、5ミクロンのc-BN膜を用いて初めて正しく求められ、それぞれ70GPa、800GPaと高圧合成のc-BNに近い値が得られている(非特許文献4)。これらのバルクの結晶に近い値は現在まで他に報告されていない。しかしながら、この方法によるc-BN膜もSi基体以外では基体との密着性を良くする方法が永年見つからず、応用への障害となっていた。

【非特許文献3】S.Matsumoto and W.J. Zhang, *Japanese Journal of Applied Physics* 39, L442 (2000).

【非特許文献4】C.Y.Chan, W.J. Zhang, S. Matsumoto, I. Bello, S.T. Lee, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 438, "A nanoindentation study of thick cBN films prepared by chemical vapor deposition".

【0010】

そこで、本発明は、このような実情に鑑み、金属やセラミックスの基体との良好な密着性を持ち、耐摩耗性、低摩擦性、耐熱性、熱伝導性、電気絶縁性等に優れた複合材料に関するもので、より具体的には、切削工具、耐摩耗性治具、高熱伝導性基板、耐熱高絶縁性コーティング、高温電子材料等に応用可能なc-BN被覆膜を有する立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料を得ること目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは鋭意研究の結果、第4族、第5族金属板上に、フッ素を含む系からの低残留応力で高結晶性のc-BN膜を被覆した場合、c-BN被覆膜の密着性が非常によいことを発見した。この場合、基体とc-BN被覆膜の間には、基体を構成する金属の窒化物、ホウ化物、或いはホウ窒化物が中間層として存在していることが明らかになった。さらに研究を進めて、第4族、第5族以外の金属、合金、サーメット、或いはセラミックス基

10

20

30

40

50

体であっても、基体とc-BNの両方に親和性をもつ第4族及び第5族の金属、或いはこれらの金属窒化物、ホウ化物或いはホウ窒化物からなる中間層を介在させることによって、密着性の良好なc-BN被覆膜複合材料を得ることができることを発見してこの発明とした。

【0012】

すなわち、第1には、基体表面に立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜を被覆した複合材料において、該基体と該立方晶窒化ホウ素被覆膜の間に、第4族金属(Ti、Zr、Hf)、第5族金属(V、Nb、Ta)、それらの金属の窒化物、ホウ化物或いはホウ窒化物のうち1種以上の成分よりなる層を1層以上、中間層として形成された立方晶窒化ホウ素被覆複合材料であって、該立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜の立方晶窒化ホウ素の光学的縦波(TO)モードのフォノンによるラマン散乱、光学的横波(LO)モードのフォノンによるラマン散乱のいずれか一方或いは両方の半値幅が 50 cm^{-1} 以下のピークを示すか、或いは、薄膜X線回折で、表面膜が立方晶窒化ホウ素の(111)、(200)、(220)、(311)の内のいずれか1つの反射ピークの2θの半値幅が、それぞれ、1.5、2.5、2.5、3度以下であることを特徴とする立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料の構成とした。

10

【0013】

前記ラマン散乱の半値幅は、c-BNの結晶性がさらに良い場合は 30 cm^{-1} 以下となる。一方、前記薄膜X線解析の前記半値幅は、c-BNの結晶性がさらに良い場合は、それぞれ、1、1.5、1.5、2度以下となる。

20

【0014】

この中間層はたとえば金属、金属窒化物、金属ホウ化物、或いは金属ホウ窒化物の単独相でもよく、それらの相の混合物でも良い。或いは2種以上の金属或いは合金の、金属窒化物、金属ホウ化物、或いは金属ホウ窒化物の混合物であってもよい。さらに、これらの金属、合金が金属窒化物、金属ホウ化物、或いは金属ホウ窒化物と混ざった層であってもよい。さらに、相構造或いは組成の異なる層を2層以上重ねて、中間層とすることができる。なお、この中間層に、中間層中の窒素、ホウ素全原子数に対し、炭素、酸素が、各々10at%以下、合計20at%以下の比率で混入されていても、本発明の中間層として用いることができる。

【0015】

また、この中間層形成において、第4族金属、第5族金属ともに、窒素と親和性のよいB、Al、Siを加えることもできる。また、窒化物、ホウ化物を形成し易いランタニド元素を加えることもできる。さらに比較的、窒化物、ホウ化物を形成し易い、Cr、Mo、Wを加えることもできる。

30

【0016】

本発明の立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜の厚さは、 $0.1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 範囲で可能で、或いはそれ以上の厚さにも積層することが可能である。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さでも、時間をかけて測定すれば上記の明瞭なラマンピーク或いはX線回折ピークを得ることができるが、短時間の測定で前記ピークを得るためには厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が望ましい。中間層の1層の厚さは $0.02\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。

40

【0017】

中間層は、基体に金属、合金、それらの窒化物、ホウ化物、或いはホウ窒化物を、蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着法、アークイオンプレーティング法等の物理蒸着法(PVD)或いはMOCVD、プラズマCVD法等の化学的堆積法(CVD)によって形成することができる。

【0018】

金属、合金、或いはそれらの金属、合金の窒化物、ホウ化物、或いはホウ窒化物の中間層は、立方晶窒化ホウ素被覆膜層作成装置以外の装置において事前に被覆しておくこともできるし、立方晶窒化ホウ素被覆膜層作成装置において、立方晶窒化ホウ素被覆膜作成前に被覆することができる。また、それらの金属、合金の被覆層を立方晶窒化ホウ素被覆膜

50

作成中に窒化、ホウ化、或いはホウ窒化することにより中間層とすることをもできる。その際、金属或いは合金層を完全に变化させず残しておくことができる。この場合、金属は独立した薄膜層或いは窒化物、ホウ化物、或いはホウ窒化物と混ざった中間層とすることができる。

【0019】

第4族金属、第5族金属のいずれか、或いはそれらのいずれかの1種を含む合金を基体とする場合には、あらかじめ中間層を被覆せずに、立方晶窒化ホウ素被覆膜作成中に基体を窒化、ホウ化或いはホウ窒化することにより、中間層とすることができる。

【0020】

本発明である立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料1の概念を図1、2に示す。図1は、基体2とc-BN被覆膜(表面膜)4との間に中間層が一層の場合で、中間層3としては例えば、チタンの窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物の混合相を用いることができる。c-BN層被覆膜は請求項1或いは請求項2に記載した結晶性の良いc-BN被覆膜である。

10

【0021】

図2は、基体2とc-BN被覆膜4との間に中間層が二層の場合で、例えば第1層の中間層3にチタン金属、第2層の中間層3aにチタンの窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物の混合相を、或いは第1層の中間層3にチタンの窒化物、第2層の中間層3aにチタンの窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物の混合相を用いることができる。この場合もc-BN層被覆膜は請求項1或いは請求項2に記載した結晶性の良いc-BN被覆膜である。

【0022】

基体2としては、金属、合金、金属炭化物等のサーメット、窒化珪素や窒化アルミニウム等のセラミックスを用いることができる。本発明によれば、中間層3、3aの効果により、以前はsp²結合による、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、乱層構造窒化ホウ素(t-BN)或いは非晶質窒化ホウ素(a-BN)が析出しやすく、c-BNのコーティングが困難であった鉄族元素、鉄族元素を含む合金や、鉄族元素含有超硬合金等上にも密着性のよいc-BNを被覆することができることとなる。

20

【0023】

本発明者らは以前に高結晶性のc-BN膜の作成法について開示したが(非特許文献3)、その方法を本中間層3、3a上の堆積に適するよう応用することによって、本発明のc-BNを主成分とする表面膜を作成できることとなった。すなわち、発明1から2に記載の結晶性のよいc-BN被覆膜は、ホウ素源、窒素源及びフッ素源を含むガス種を含む気相からプラズマを用いて基体上に析出させることを特徴としている。

30

【0024】

本発明のc-BN被覆膜の作成法は、非特許文献2に詳しく記しているが、簡単に記述すると、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。反応とプラズマの制御のために水素、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。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。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。10⁻⁶Paの低圧から数気圧の高い圧力までのプラズマが利用でき、熱プラズマでも非平衡低温プラズマでも可能である。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。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~-150V程度、プラズマの種類によっては0~+100V程度の正のバイアスを用いることも可能である。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明者らは更に鋭意研究した結果、上記中間層3、3aを被覆した上にさらに当該方法のc-BN被覆膜4を付ける際に、ガス組成、基体2の温度、プラズマ電力、バイアス

50

等の条件を注意深く制御することにより、付着力のよいc - BN被覆膜ができることを発見し、本発明を成した。

【0026】

その結果、上記構成を実現し、それにより従来Si以外の基体上には、限られた場合にしか1 μm以上の膜厚のc - BN被覆膜は作成できなかったが、多くの種類の基体上に密着性がよく、c - BNを主成分とする表面膜をコーティングすることができるようになった。

【0027】

さらに、これらのc - BN被覆膜は明瞭なラマン散乱ピークとシャープなX線回析ピークを示すほど結晶性がよく、また高硬度等のc - BN本来の物性を持っている。これらの密着性、厚さ、結晶性、物性を持つc - BN被覆膜複合体は従来にはなかったものである。

10

【0028】

また、中間層3、3aをコートした後、c - BN被覆膜成膜前に水素中でアニール処理をすると、c - BN被覆膜の残留応力を減らし、密着性を向上させることができることを見出した。水素中の加熱は水素ガス雰囲気中での加熱でも、水素プラズマ雰囲気中での加熱でも有効である。この理由は明らかではないが、中間層3、3a中の酸化物の除去、中間層3、3aの組成変化、中間層3、3aの基体への拡散促進、中間層3、3aの格子の緩和等が考えられる。アニール温度、時間は、基体の種類、中間層の種類によって異なるが、500 ~ 1200 (50 単位、以下同じ。)、1/6 ~ 1時間が有効である。また、それら雰囲気に希ガス(He、Ne、Ar、Kr、Xe)を混合することもできる。

20

【0029】

この発明でのc - BN被覆膜の密着性のよい理由は次のように考えられる。第一に、フッ素を含むガス系から作成されたc - BN被覆膜は、作成時の基体上へのイオン衝撃が小さく、残留応力が0.5 ~ 2 GPaと従来法の10 ~ 20 GPaに比べて小さく、膜が壊れにくいことである。

【0030】

第二に、中間層に用いる、第4族金属、第5族金属、Al及びSiは窒化物、ホウ化物を形成し易く、さらにこれらの窒化物、ホウ化物は、例えば、Zrの場合、ZrN_x、ZrB_xと表した場合、x = 0.2 ~ 2の多種類の相が存在することに示されるように、これらの金属、金属窒化物、ホウ化物、ホウ窒化物とBNが接した場合は、金属とB、Nは相互に拡散しやすく、密着しやすくなるためと思われる。これらのc - BN被覆膜の低い残留応力とc - BNに親和性のある中間層を用いる両方の効果が相乗的に作用して、密着性のよいc - BN被覆が可能になったと考えられる。第4族金属、第5族金属、Al及びSiが窒化物、ホウ化物を形成し易いことは、例えば次の文献等に記されている。

30

【非特許文献5】エス・エス・キバリソフ、ユ・ヴェ・レヴィンスキー著、高融点金属の窒化、日ソ通信社、1974年、P37の表3中の生成熱の値。

【非特許文献6】ゲ・ヴェ・サムソノフ、イ・エム・ヴィニッキー著、高融点化合物便覧、日ソ通信社、1976年、P138 - 189の表中の生成反応熱の値。

【0031】

この発明によるc - BN被覆膜は密着性がよいため、膜厚を厚くすることができ、また結晶性が高いためc - BN本来の特性が現れ、硬度等の機械的強度が大きくなると考えられる。

40

【0032】

本発明の立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料は、基体との密着性がよくまたc - BNの優れた特性を示すので、旋削、切削用のチップ、ドリル、エンドミル等の耐摩耗工具材料や、ポンプ、圧縮機等の軸受けやシール部の対耐摩耗摺動材料として用いることができる。また、高熱伝導性基板、耐熱高絶縁性コーティング、高温電子材料等に用いることができると期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0033】

本発明の立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料は、基体と、前記基体表面上に形成された周期律表の第4族金属(Ti、Zr、Hf)、第5族金属(V、Nb、Ta)、前記第4族金属及び第5族金属の窒化物又はホウ化物或いはホウ窒化物の内から選ばれるいずれか1種以上の成分よりなる中間層と、前記中間層の表面に被膜した立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜とから形成される立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料であって、前記表面膜の立方晶窒化ホウ素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の半値幅が、 50 cm^{-1} 以下のピークを示すもの、 $c\text{-BN}$ の結晶性がさらに良い場合は、 30 cm^{-1} 以下であるもの、若しくは、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度以下となるもの、 $c\text{-BN}$ の結晶性がさらに良い場合は、それぞれ、1.5、1.5、1.5、2度以下となるものである。なお、上記上限を超える場合は、結晶性が悪いため、硬度、熱伝導度、電気抵抗等の物性において、 $c\text{-BN}$ 本来の優れた特性を示さなくなる。

10

【0034】

これらの第4族金属、第5族金属に窒素と親和性のよいB、Al、Siを加えることもできる。また、窒化物、ホウ化物を形成し易いランタニド元素を加えることもできる。さらに比較的、窒化物、ホウ化物を形成し易い、Cr、Mo、Wを加えることもできる。これら元素の添加は、中間層の、結晶粒のサイズ、熱膨張率、弾性率等の制御を容易にし、基体と中間層の密着性の向上および中間層と $c\text{-BN}$ 被覆膜を合わせた被覆層全体の機械的強度の向上や弾性率等の調節を行うことができる。

20

【0035】

さらに、これらの添加元素の添加量は、添加元素の総量において、40at%以下、好ましくは30at%以下、より好ましくは20at%以下とする。これら元素の添加が過剰であると本発明の中間層に用いる第4族金属、第5族金属の、 $c\text{-BN}$ 被覆膜への拡散の低下に起因する親和性の低下が起こり、 $c\text{-BN}$ 被覆膜の中間層への、ひいては基体への密着性が低下する。

【0036】

本発明の立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料は、前記立方晶窒化ホウ素を生成するにあたり、ホウ素源、窒素源及びフッ素源を含むガスのプラズマを用いて、前記基体上に析出させたもの、さらに、前記中間層を、立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜作成中に、前記基体の窒化、ホウ化又はホウ窒化、或いは前記基体に被覆した金属又は合金を窒化、ホウ化又はホウ窒化することにより作成したもの、或いは前記基体表面に中間層を形成後、水素ガス或いは水素プラズマ中で基体及び中間層をアニール処理し、立方晶窒化ホウ素を主成分とする表面膜を前記中間層上に被覆したのものである。なお、ホウ素源、窒素源及びフッ素源を含むガスのプラズマを用いて、前記基体上に析出させたものは、非特許文献3に記載された公知の方法による。

30

【0037】

また、これら立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料の代表的な用途としては、これを素材として形成された耐摩耗材料、耐摩耗工具が上げられるが、その他にも下記産業上の利用可能性に記載した各種の用途に用いることができる。以下、実施例をもって、本発明を具体的に説明する。

40

【実施例1】

【0038】

本作成法は非特許文献2において開示したフッ素を含むガス系からのプラズマジェットCVD法を用いる方法である。タングステン上にスパッター法でジルコニウムを約 $7\text{ }\mu\text{m}$ コートしたのち、 50 mTorr の水素プラズマ中で 700°C で1/2時間アニールした。

【0039】

50

その後 c - B N 被覆膜作成膜装置に移し、Ar : 20 s l m、N₂ : 1 s l m、H₂ : 5 s c c m を流し、8 kW の DC アーク放電によりプラズマを発生させ、10% BF₃ / He : 30 s c c m を流し、直流バイアス電源により - 85 V の直流バイアスを基体にか、基体温度 1050 にて、50 Torr 下の 1 / 3 時間の合成により、タングステン基体上に剥がれていない立方晶窒化ホウ素被覆膜が得られた。

【0040】

この方法により得られた立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜側からの薄膜 X 線回折図 (銅ターゲット)、表面膜のラマンスペクトルを、それぞれ、図 3、図 4 に示す。

【0041】

図 3 には c - B N、窒化ジルコニウム、ホウ化ジルコニウム、ホウ窒化ジルコニウムのピークが現れており、最表面層は c - B N で、窒化ジルコニウム、ホウ化ジルコニウム、ホウ窒化ジルコニウムが基体と c - B N 被覆膜との中間層となっている。

10

【0042】

c - B N 被覆膜の厚みはおよそ 4 μ m である。c - B N の X 線回折ピークの 2 θ の半値幅は (111)、(200)、(220) のピークについて、それぞれ、0.49、0.61、0.64 度である。ただし、(220) ピークには弱い Zr₂N、ZrB₂ のピークが重なっている。(311) ピークは Zr₂N、ZrB₂ のピークが重なっていて半値幅は求めていない。

【0043】

図 4 のラマンスペクトルにおいて、c - B N の TO 及び LO モードのピークはそれぞれ、29.4、18.0 cm⁻¹ であり、結晶性のよい c - B N であることがわかる。X 線回折においては 2 θ = 26 度付近に現れ、またラマンスペクトルにおいては 1360 cm⁻¹ 付近に現れる h - B N や t - B N のピークは c - B N のピークに比べ非常に弱い。c - B N 被覆膜の X 線の (111) ピーク位置 (43.33 度) のバルク c - B N 結晶のそれ (43.35 度) からのシフトから c - B N 被覆膜の面内圧縮応力を求めると約 0.5 GPa となり、フッ素を用いない従来合成法で一般的な 10 ~ 20 GPa (非特許文献 7) と比べ非常に低いことがわかる。

20

【非特許文献 7】G.C.A.M.Janssen, Thin Solid Films 515 (2007) 6654-6664 の第 7 節 (P6661)。

【0044】

この c - B N 被覆膜は 6 ヶ月経っても剥離せず、この膜をステンレス製の尖ったピンセットで強く引っかいたところ、ピンセットが削られて c - B N 被覆膜に融着したが、c - B N 被覆膜は剥離しなかった。

30

【0045】

この c - B N 被覆膜は十分な硬さと基体との密着力をもっている。AE (Acoustic emission) 付スクラッチ試験機によるスクラッチ試験でも密着性が良く、マイクロピッカース硬度計による硬度測定でも十分な硬度を示した (表 1 参照)。

【0046】

(比較例 1)

中間層を形成せず、タングステン基体上に実施例 1 と同様の条件でコートした B N 膜は大気中に取り出しと同時に剥がれてしまった。

40

【実施例 2】

【0047】

6% Co 含有の炭化タングステン基体に 3 μ m 厚のチタニウム (Ti) 膜を蒸着法によりコートし、アークジェットプラズマ CVD 装置において、Ar : 20 s l m、N₂ : 1 s l m、H₂ : 5 s c c m、BF₃ / He (10%) : 30 s c c m のガス流を用いて、50 Torr のガス圧下、アーク電力 7 kW、基体温度 950、13.56 MHz の高周波の自己バイアス電圧 - 60 V にて、1 / 6 時間反応させ、c - B N 被覆膜を得た。

【0048】

この被覆膜の X 線回折図 (銅ターゲット)、ラマンスペクトルをそれぞれ図 5、図 6 に

50

示す。図5より、c-BNとTiNのピークが主として現れており、c-BNの(111)、(200)、(220)、(311)の反射の半値幅は、それぞれ、1.2、1.6、1.8、2.6度である。(111)ピークは重なっているTiNのピークを分離して求めた。

【0049】

図6より、ラマン散乱ピークの半値幅はTO、LO各モードについて、 45.0 cm^{-1} 、 24.1 cm^{-1} である。これらによりこの膜は結晶性のよいc-BN被覆膜であることがわかる。X線回折においてはt-BNのピークが弱く見られるが、ラマンスペクトルにおいてはc-BNのピークに比べてh-BNやt-BNのピークは非常に弱い。c-BN被覆膜の平均膜厚はIR吸収スペクトルの干渉フリンジより、 $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

【0050】

なお、c-BN被覆膜のX線の(111)ピーク位置(43.27度)のバルクc-BN結晶のそれ(43.35度)からのシフトからc-BN被覆膜の面内圧縮応力を求めると約 1.7 GPa となり、この場合も従来合成法の $10\sim 20\text{ GPa}$ と比べて低いことがわかる。

【0051】

このc-BN被覆膜は6ヶ月経っても剥離しておらず、この膜をステンレス製の尖ったピンセットで強く引っかいたところ、ピンセットが削られてc-BN被覆膜に融着したが、c-BN被覆膜は剥離しなかった。

【0052】

このc-BN被覆膜も十分な硬さと基体との密着力をもっている。AE付スクラッチ試験機によるスクラッチ試験でも密着性が良く、マイクロビッカース硬度計(加重 20 g)による硬度測定でも十分な硬度を示した(表1参照)。

20

【0053】

(比較例2)

中間層なしで6%Co含有の炭化タングステン基体を実施例2と同様の条件でコートしたBN膜はc-BNより sp^2 結合のBN成分が優勢に形成され、また剥がれ易かった。

【実施例3】

【0054】

6%Co含有の炭化タングステン基体に $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚のジルコニウム(Zr)膜をスパッタ法によりコート後、 300 mTorr の水素中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ にて1/2時間アニール後、アークジェットプラズマCVD装置において、Ar: 20 s l m 、 N_2 : 1 s l m 、 H_2 : 5 s c c m 、 $\text{BF}_3/\text{He}(10\%)$: 30 s c c m のガス流を用いて、 50 Torr のガス圧下、アーク電力 7 kW 、基体温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 13.56 MHz の高周波の自己バイアス電圧 -60 V にて、1/6時間反応させ、c-BN被覆膜を得た。

30

【0055】

この被覆膜のX線回折図(銅ターゲット)、図7に示す。図7より、c-BNとZrNのピークが主として現れており、c-BNの(111)、(200)、(220)、(311)の反射の半値幅は、それぞれ、 0.89 、 1.2 、 1.4 、 1.95 度である。これによりこの膜は結晶性のよいc-BN被覆膜であることがわかる。c-BN被覆膜の平均膜厚はIR吸収スペクトルの干渉フリンジより、 $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

40

【0056】

なお、c-BN被覆膜のX線の(111)ピーク位置(43.33度)のバルクc-BN結晶のそれ(43.35度)からのシフトからc-BN被覆膜の面内圧縮応力を求めると約 0.5 GPa となり、この場合も従来合成法の $10\sim 20\text{ GPa}$ と比べて低いことがわかる。

【0057】

このc-BN被覆膜は6ヶ月経っても剥離しておらず、この膜をステンレス製の尖ったピンセットで強く引っかいたところ、ピンセットが削られてc-BN被覆膜に融着したが、c-BN被覆膜は剥離しなかった。

50

【0058】

このc-BN被覆膜も十分な硬さと基体との密着力をもっている。AE付スクラッチ試験機によるスクラッチ試験でも密着性が良く、マイクロビッカース硬度計による硬度測定でも十分な硬度を示した(表1参照)。

【実施例4】

【0059】

基体に中間層であるZrをコートした後の水素中アニール処理を行わない他は、実施例3と同様の条件で中間層上にc-BN被覆膜をコートした。その結果、X線回折でc-BNの(111)、(200)の反射の半値幅は、それぞれ、1.1、1.4度であった。なお、(220)、(311)については測定していない。本実施例によるc-BN被覆膜の残留応力の計算値は、(111)ピークのシフトから1.3GPaで、水素アニール処理した場合の残留応力より大きかったものの、本実施例によるc-BN被覆膜も、十分本発明の目的にかなう硬質な被覆膜であった(表1参照)。

10

【実施例5】

【0060】

本実施例は中間層をコートせずにc-BN成膜中に基体表面層を窒化及びホウ化して窒化物、ホウ化物の中間層とした例である。1mm厚のチタン板を基体としてc-BN被覆膜作成装置にセットし、Ar:20slm、N₂:1.5slm、H₂:5scmを流し、8kWのDCアーク放電によりプラズマを発生させ、10%BF₃/Ar:30scmを流し、直流バイアス電源により-85Vの直流バイアスを基体に向け、基体温度1050にて、50Torr下の1/3時間の合成により、基体上に剥がれていない立方晶窒化ホウ素被覆膜が得られた。

20

【0061】

この方法により得られた立方晶窒化ホウ素の薄膜X線回折図(銅ターゲット)、ラマンスペクトルを、それぞれ、図8、図9に示す。図8にはc-BN、窒化チタン、ホウ化チタンのピークが現れており、最表面層はc-BNで、窒化チタン、ホウ化チタンが基体とc-BN被覆膜との中間層となっている。c-BN層被覆膜の厚みはおよそ4μmである。c-BNのX線回折ピークの2θの半値幅は(111)、(200)、(220)、(311)のピークについて、それぞれ、0.58、0.75、0.90、1.4度である。

30

【0062】

図9のラマンスペクトルにおいて、c-BNのTO及びLOモードのピークはそれぞれ、29.9、14.9cm⁻¹であり、結晶性のよいc-BNであることがわかる。c-BN被覆膜のX線の(111)ピーク位置(43.30度)のバルクc-BN結晶のそれ(43.35度)からのシフトからc-BN被覆膜の面内圧縮応力を求めると約1.2GPaとなり、フッ素を用いない従来合成法で一般的な10~20GPa(非特許文献6)と比べ非常に低いことがわかる。

【0063】

このc-BN被覆膜は5年経っても剥離せず、この膜をステンレス製の尖ったピンセットで強く引っかいたところ、ピンセットが削られてc-BN被覆膜に融着したが、c-BN被覆膜は剥離しなかった。

40

【0064】

このc-BN被覆膜は十分な硬さと基体との密着力をもっている。AE付スクラッチ試験機によるスクラッチ試験でも密着性が良く、ナノインデントとマイクロビッカース硬度計による硬度測定でも十分な硬度を示した(表1参照)。

【0065】

【表 1】

スクラッチ試験及び硬度測定の結果			
		スクラッチ試験データ (N)	マイクロビッカース硬度 ($\times 10^2 \text{ kg/mm}^2$)
実施例	1	62	60
	2	58	49
	3	65	55
	4	58	51
	5	50	57
比較例	1	成膜後取り出し時剥離	剥離により測定不能
	2	< 1	測定時、BN膜剥離

10

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明である立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料は、高結晶性と高膜厚、基体との高密着性の c - BN 被覆膜複合体で、高硬度、高耐摩耗性、高耐熱性、高熱伝導度を用いる切削工具、研削工具、ドリル等のコーティングへ、耐摩耗性コーティングに有効である。さらに、高絶縁性、高耐電圧、高耐熱耐酸化性、高熱伝導であるため、高温電子材料素子等への幅広い応用が期待される。

20

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】基体上の中間層の上に c - BN 膜を被覆した本発明である立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料の断面模式図である。

【図 2】基体上の 2 層の中間層の上に c - BN 膜を被覆した本発明である立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料の断面模式図である。

【図 3】実施例 1 で作成したジルコニウムのホウ化物、窒化物、ホウ窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜側からの薄膜 X 線回折図である。

【図 4】実施例 1 で作成したジルコニウムのホウ化物、窒化物、ホウ窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜のラマンスペクトルである。

30

【図 5】実施例 2 で得られたチタンの窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜側からの薄膜 X 線回折図である。

【図 6】実施例 2 で得られたチタンの窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜のラマンスペクトルである。

【図 7】実施例 3 で得られたジルコニウムの窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜側からの薄膜 X 線回折図である。

【図 8】実施例 5 で作成したチタンのホウ化物、窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜側からの薄膜 X 線回折図である。

【図 9】実施例 5 で作成したチタンのホウ化物、窒化物を中間層とする立方晶窒化ホウ素被覆複合材料の表面膜のラマンスペクトルである。

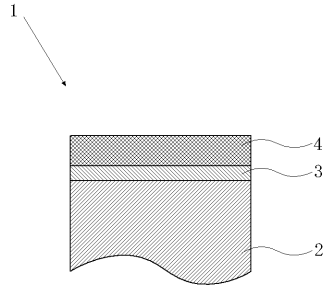
40

【符号の説明】

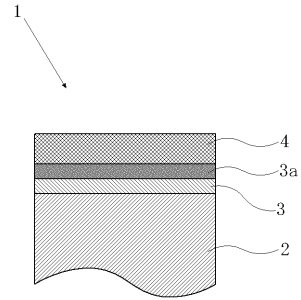
【0068】

- 1 立方晶窒化ホウ素被覆膜複合材料
- 2 基体
- 3 中間層
- 3 a 第 2 中間層
- 4 c - BN 被覆膜 (表面膜)

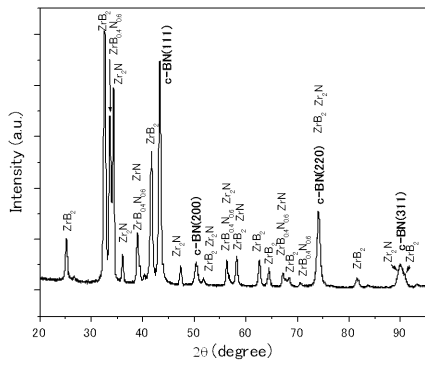
【図 1】



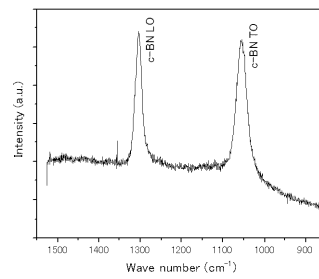
【図 2】



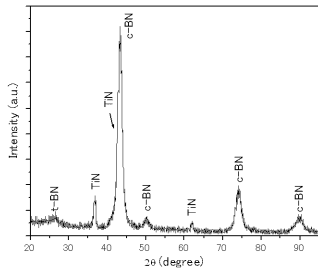
【図 3】



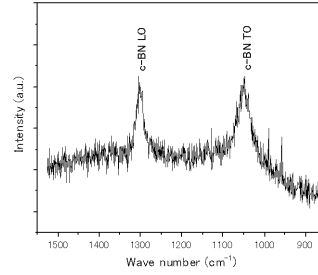
【図 4】



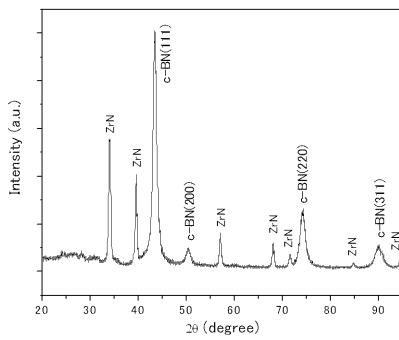
【 5 】



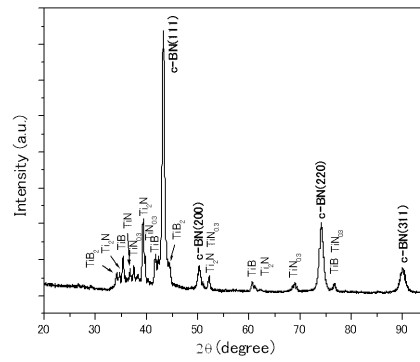
【 6 】



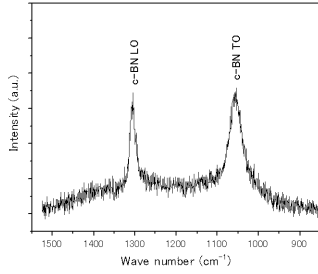
【 7 】



【 8 】



【 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/58 (2006.01) C 2 3 C 14/58 B

特許法第30条第1項適用 平成20年6月6日 インターネットアドレス「http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-4SP3SJ3-H&_user=10&_coverDate=06%2F06%2F2008&_alid=796335925&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=2&_acct=C000050221&_version=1&_u

審査官 宮崎 大輔

(56)参考文献 特開2001-302218(JP,A)
特開平04-120265(JP,A)
特開平04-280974(JP,A)
特開2004-338041(JP,A)
特開平04-246164(JP,A)
特開平04-124283(JP,A)
特開2004-211136(JP,A)
特開平03-260054(JP,A)
特開平01-028358(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8 ,
2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0
B 2 3 B 2 7 / 0 0 - 2 9 / 3 4