

(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  
2021年2月4日(04.02.2021)



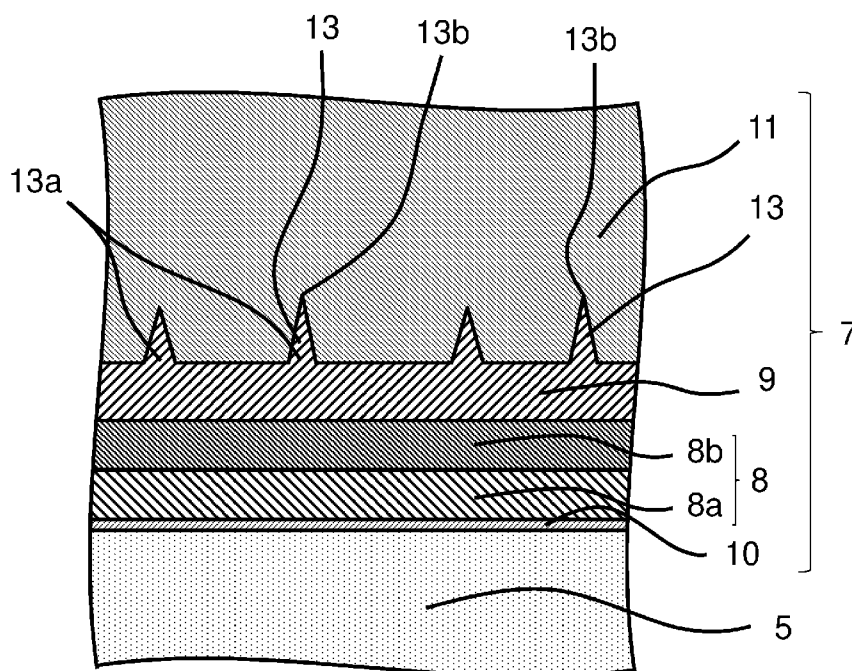
(10) 国際公開番号

WO 2021/020368 A1

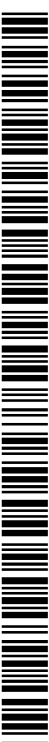
- (51) 国際特許分類:  
*B23B 27/14* (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)  
*C23C 16/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/028796
- (22) 国際出願日: 2020年7月28日(28.07.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2019-138994 2019年7月29日(29.07.2019) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 洲河 優作 (SUGAWA, Yuusaku); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 伊藤 博俊 (ITO, Hirotoishi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 熊井 健二 (KUMAI, Kenji); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 杉山 貴悟 (SUGIYAMA, Takanori); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 勝間 忠 (KATSUMA, Tadashi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (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,

(54) Title: COATED TOOL, AND CUTTING TOOL COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 被覆工具およびそれを備えた切削工具



(57) Abstract: This coated tool comprises a base and a coating layer positioned on the surface of the base. The coating layer has a TiCN layer, an intermediate layer containing Ti, and an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, in order from the base side. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is positioned contacting the intermediate layer at a position farther from the base than is the intermediate layer. The intermediate layer has a plurality of first protrusions protruding toward the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. The average area of the plurality of first protrusions is 1700nm<sup>2</sup> or less. This cutting tool comprises: a



WO 2021/020368 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

holder that extends from a first end to a second end, the holder having a pocket on the first-end side; and the above-mentioned coated tool positioned in the pocket.

(57) 要約 : 本開示の被覆工具は、基体と、該基体の表面に位置する被覆層とを備える。前記被覆層は、前記基体側から順に、TiCN層と、Tiを含有する中間層と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とを有する。該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、前記中間層よりも前記基体から遠い位置において前記中間層に接して位置している。前記中間層は、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に向かって突出した複数の第1突起を有する。該複数の第1突起の平均面積は、1700nm<sup>2</sup>以下である。本開示の切削工具は、第1端から第2端に向かって延び、前記第1端側にポケットを有するホルダと、前記ポケットに位置する上述の被覆工具と、を備える。

## 明 細 書

発明の名称：被覆工具およびそれを備えた切削工具

### 技術分野

[0001] 本開示は、基体の表面に被覆層を有する被覆工具およびそれを備えた切削工具に関する。

### 背景技術

[0002] 超硬合金やサーメット、セラミックス等の基体表面に、結合膜を介して  $Al_2O_3$  層を積層した被覆層を形成した切削工具等の被覆工具が知られている。

[0003] 切削工具は、最近の切削加工の高能率化に伴って、大きな衝撃が切刃にかかる重断続切削等に用いられる機会が増えている。このような過酷な切削条件においては、被覆層に大きな衝撃がかかり、被覆層のチップングや剥離が発生しやすくなる。そのため被覆層には、耐摩耗性に加えて耐欠損性の向上が求められている。

[0004] このような課題を解決するため、特許文献1では、 $Al_2O_3$ 層と接する界面において、先端が鉤型に屈曲した突起を配置することが記載されている。

[0005] また、特許文献2および特許文献3には、 $Al_2O_3$ 層と接する界面において、被覆層の積層方向に延びた第1の突起の側面に、多数の第2の突起を有する複合突起を配置することが記載されている。

[0006] これらのうち、特許文献1と特許文献2に記載された突起および複合突起の先端は鈍角になっており、成膜性が劣る形状をしている。また、特許文献1～3に記載された被覆層は、第1の突起が大きく、成膜性が劣る形状をしている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-74324号公報

特許文献2：米国公開2013/0149527号公報

特許文献3：特開2009-166216号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 耐欠損性に優れた被覆工具を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本開示の被覆工具は、基体と、該基体の表面に位置する被覆層とを備える。前記被覆層は、前記基体側から順に、TiCN層と、Tiを含有する中間層と、 $Al_2O_3$ 層とを有する。該 $Al_2O_3$ 層は、前記中間層よりも前記基体から遠い位置において前記中間層に接して位置している。前記中間層は、前記 $Al_2O_3$ 層に向かって突出した複数の第1突起を有する。該複数の第1突起の平均面積は、 $1700\text{nm}^2$ 以下である。本開示の切削工具は、第1端から第2端に向かって延び、前記第1端側にポケットを有するホルダと、前記ポケットに位置する上述の被覆工具と、を備える。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の被覆工具の一例を示す概略斜視図である。

[図2]図1の被覆工具における被覆層の断面の構成を説明するための模式図である。

[図3]本開示の被覆工具の中間層および $Al_2O_3$ 層付近の構成を説明するための要部拡大図である。

[図4]本開示の被覆工具の中間層および $Al_2O_3$ 層付近の構成を説明するための要部拡大図である。

[図5]本開示の被覆工具の中間層および $Al_2O_3$ 層付近の構成を説明するための要部拡大図である。

[図6]本開示の切削工具の一例を示す平面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] <被覆工具>

本開示の被覆工具は、図1に示す例においては、主面が概略四角形状の板

状である。ただし、この形状に限定されるものではない。被覆工具1は、第1面2と、第2面3とを有し、第1面2と第2面3とが交わる部分の少なくとも一部に切刃4を有している。第1面2は、すくい面と呼ばれる面であり、第2面3は逃げ面と呼ばれる面である。そのため、すくい面2と逃げ面3とが交わる部分の少なくとも一部に切刃4を有しているともいえるものである。

[0012] また、図2の被覆工具1における被覆層7の断面の構成を説明するための模式図に示すように、被覆工具1は、基体5と、この基体5の表面に位置する被覆層7を備えている。

[0013] 被覆工具1の基体5を構成する材質は、硬質合金、セラミックスまたは金属が挙げられる。硬質合金としては、炭化タングステン(WC)と、コバルト(Co)やニッケル(Ni)等の鉄属金属を含有する超硬合金であってもよい。他の硬質合金として、炭窒化チタン(TiCN)と、コバルト(Co)やニッケル(Ni)等の鉄属金属を含有するTi基サーメットであってもよい。セラミックスが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素(cBN)であってもよい。金属としては、炭素鋼、高速度鋼、合金鋼であってもよい。上記材質の中でも、被覆工具1として用いる場合には、基体5は、超硬合金またはサーメットからなることが耐欠損性および耐摩耗性の点でよい。

[0014] 被覆層7は、基体5側から順に、TiCN層8と、中間層9と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11とを有している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11は、中間層9の基体5から遠い位置において中間層9に接している。

[0015] 図3の例では、TiCN層8は、基体5側から第1TiCN層8a、第2TiCN層8bの順で位置している。また、TiCN層8と基体5との間には、TiN層10が位置している。第1TiCN層8aは、後述するMT-TiCN層であってもよい。第2TiCN層8bは、後述するHT-TiCN層であってもよい。また、本開示の被覆工具1は、TiCN層8と基体5との間にTiN層10が位置していてもよい。また、表層(図示せず)とし

て、TiN層などを設けてもよい。表層は、窒化チタン以外の炭窒化チタン、炭酸窒化チタン、窒化クロム等の他の材質であってもよい。表層は有色の材質からなり、切刃の使用の有無を容易に判別する機能を有していてもよい。表層は0.1  $\mu\text{m}$ ~3.0  $\mu\text{m}$ の厚みで設けてもよい。

[0016] 本開示の被覆工具1における中間層9は、Tiを有する層であり、例えば、TiN、TiC、TiNOなどを含有していてもよい。また、例えば、TiとCとNとを含有していてもよい。言い換えると、中間層9は、TiCN結晶を含有していてもよい。また、中間層9は、例えば、TiとCとNとOとを含有していてもよい。言い換えると、中間層9は、TiCNO結晶を含有していてもよい。このような構成を有すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11と中間層9の密着性に優れる。

[0017] 本開示の被覆工具1は、図3に示すように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11に向かって突出した複数の第1突起13を有している。

[0018] 第1突起13は、第1突起13の突出の起点となる麓13aを有している。また、第1突起13は、基体5から最も離れた位置に先端13bを有している。言い換えると、第1突起13は、麓13aから先端13bに向けて伸びている。第1突起13は、代表的には三角形状を有する。

[0019] 麓13aとは、第1突起13の基体5に近い位置を指す。麓13aとは、第1突起13が形成する三角形の底辺と言い換えてもよい。

[0020] なお、本開示の被覆工具1において、第1突起13は、図3に示すように、先端13bが鋭角であり、高さが10nm以上であり、複数の第1突起13の麓13aの平均幅に対する複数の第1突起13の平均高さの比が、0.6以上のものを意味する。

[0021] 本開示の被覆工具1は、複数の第1突起13の平均面積が、1700nm<sup>2</sup>以下である。複数の第1突起13の平均面積は、基体5の表面に垂直な断面において測定すればよい。このような構成を有すると中間層9とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11との密着性が高い。また、複数の第1突起13の平均面積は、1200nm<sup>2</sup>以下であってもよい。このような構成を有するとさらに中間層9とAl

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 層 11 との密着性が高い。

- [0022] 複数の第1突起13の平均面積の測定は、例えば、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて、30,000倍の写真撮影して行うとよい。複数の第1突起13の平均面積は、第1突起13を50~100個程度測定するとよい。撮影する写真の数は、存在する複合突起17の数に応じて適宜、定めるとよい。なお、本開示の被覆工具1における他の構成要件も同様に測定するとよい。
- [0023] 本開示の被覆工具1は、複合突起17が有する第2突起15の平均数は、1.2以下であってもよい。なお、複合突起17が有する第2突起15の平均数は、50個の複合突起17の平均値とするとよい。このような構成を有すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の成膜性に優れ、中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。なお、複合突起17は第2突起15を含むものであるため平均数の下限値に1は含まれない。複合突起17が有する第2突起15の平均数は、1.0以下であってもよい。
- [0024] 本開示の被覆工具1は、第1突起13の麓13aの平均幅が10nm以上、50nm以下であり、第1突起13の平均高さが10nm以上、60nm以下であってもよい。このような構成を有すると中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。また、麓13aの平均幅は、25nm以上、45nm以下であってもよい。第1突起13の平均高さは、10nm以上、50nm以下であってもよい。
- [0025] 本開示の被覆工具1は、第1突起13の先端13bの平均角度が、 $50^\circ$ 以上、 $90^\circ$ 以下であってもよい。このような構成を有すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の成膜性に優れ、中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。また、第1突起13の先端13bの平均角度は、 $55^\circ$ 以上であってもよい。また、第1突起13の先端13bの平均角度は、 $80^\circ$ 以下であってもよい。このような構成を有すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の成膜性に優れ、さらに中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。
- [0026] 図4に示すように、本開示の被覆工具1においては、複数の第1突起13

の少なくとも一つは、第1突起13の突出方向に交わる方向に突出した第2突起15を有する複合突起17であってもよい。本開示の被覆工具1においては、第1突起13の全てが、複合突起17であってもよい。以後、第1突起13のうち、第2突起15を有するものを複合突起17という。

[0027] なお、本開示の被覆工具1が、複合突起17を有する場合、複数の第1突起13の平均面積は、第1突起13のみで測定し、第2突起15の面積は除外する。

[0028] 本願の被覆工具1における複合突起17とは、図4に示すように第2突起15の麓が、第1突起13の麓から離れているものを意味する。言い換えると、複数の第1突起13が重なり合ったものは、複合突起17とは取り扱わない。

[0029] なお、本開示の被覆工具1における第2突起15とは、第2突起15の突出の起点である第2突起15の麓15aの中央部から第2突起15の先端15bまでの高さが、10nm以上のものである。すなわち、言い換えると、第1突起13の側面に存在する微小な凹凸は本開示の被覆工具1においては、第2突起15とは取り扱わない。

[0030] 本願の被覆工具1は、複数の第1突起13のうち、複合突起17が占める割合は、30%以下であってもよい。例えば、図4においては、4つの第1突起があり、そのうち1つが複合突起17である。この場合、複数の第1突起13のうち、複合突起17が占める割合は、25%である。このような構成を有すると中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。

[0031] 複数の第1突起13のうち、複合突起17が占める割合は、5%以上であってもよい。また、複数の第1突起13のうち、複合突起17が占める割合は、20%以下であってもよい。

[0032] 本開示の被覆工具1は、複数の第1突起13の麓13aの平均幅に対する複数の第1突起13の平均高さの比は、1.2以下であってもよい。このような構成を有すると中間層9と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層11の密着性に優れる。

[0033] 複数の第1突起13の麓13aの平均幅に対する複数の第1突起13の平

均高さの比は、1.0以下であってもよい。

[0034] 本開示の被覆工具1における第2突起15の麓15aの平均幅に対する第2突起15の平均高さの比は、複数の第1突起13の麓13aの平均幅に対する複数の第1突起13の平均高さの比よりも大きくてもよい。なお、第2突起15の麓15aの平均幅に対する第2突起15の平均高さの比とは、第2突起15の麓15aの中央部から第2突起15の先端15bまでの平均高さを、第2突起15の麓15aの平均幅で割った値である。このような構成を有すると、さらに中間層9と $Al_2O_3$ 層11の密着性に優れる。

[0035] また、図5に示すように、本開示の被覆工具1における複合突起17は、第2突起15の突出方向に交わる方向に突出した第3突起19を有してもよい。このような構成を有すると、さらに中間層9と $Al_2O_3$ 層11の密着性に優れる。なお、第3突起19の高さは、10nm以上である。言い換えると、第2突起15の側面に存在する微小な凹凸は本開示の被覆工具1においては、第3突起19とは取り扱わない。そのような微小な凹凸は中間層9と $Al_2O_3$ 層11の密着性に実質的に寄与しない。

[0036] 本開示の被覆工具1における第1突起13、第2突起15および第3突起19は、いずれもTi、C、Nを含有しており、組成が同質であってもよい。また、第1突起13、第2突起15および第3突起19は、いずれもTi、C、NおよびOを含有しており、組成が同質であってもよい。この第1突起13、第2突起15および第3突起19の組成が同質であると、第1突起13と第2突起15と第3突起19との間で、亀裂や破壊が起こりにくく、それぞれの組成が異なる場合に比べ、中間層9と $Al_2O_3$ 層11との密着性が高くなる。

[0037] なお、第1突起13、第2突起15および第3突起19の組成が同質であるとは、それぞれの構成成分の差が5%以下のことをいう。

[0038] また、それぞれの組成のずれが3%以下であってもよい。さらに、1%以下であってもよい。

[0039] このような第1突起13、第2突起15および第3突起19は、第1突起

13、第2突起15および第3突起19の成膜時に、同じガスを使うことで得ることができる。

[0040] また、第1突起13と第2突起15の組成が異なっていてもよく、第2突起15と第3突起19の組成が異なっていてもよい。

[0041] 組成の異なる第1突起13、第2突起15および第3突起19を形成するには、成膜時に組成の異なるガスを用いるとよい。

[0042] また、第1突起13は、基体5の第1面2に対して、垂直に形成されていなくてもよく、基体5の第1面2に対して傾斜していてもよい。

[0043] また、中間層9の厚みが10nm～35nmである場合には、中間層9の硬度が低下することなく、かつAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11がα型結晶構造となる。ここで、中間層9の厚みとは、第1突起13、第2突起15、第3突起19を除くものである。

[0044] 中間層9は、例えば、チタンを30～70原子%、炭素を1～70原子%、窒素を1～35原子%、酸素を3～20原子%の割合で含有していてもよい。また、さらにアルミニウムを10原子%以下、含有していてもよい。また、塩素やクロム等の成分を1～10原子%含有していてもよい。また、中間層9は、他の微量成分を含有していてもよい。

[0045] 本開示の被覆工具1においては、第1突起13、第2突起15、第3突起19はいずれも、同じ組成であってもよく、上述の組成範囲であってもよい。

[0046] <製造方法>

第1突起を有する中間層は、例えば、基体の表面に、化学気相蒸着（CVD）法によって下記の条件で成膜することで、形成することができる。

[0047] まず、基体の表面にTiN層を設ける場合には、基体を成膜装置のチャンバにセットし、成膜温度を800℃～940℃、ガス圧を8kPa～50kPaとし、反応ガスの組成を、四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）ガスを0.5体積%～10体積%、窒素（N<sub>2</sub>）ガスを10体積%～60体積%とし、残りを水素（H<sub>2</sub>）ガスとして成膜してもよい。

- [0048] 次に、TiN層の上にTiCN層を設ける。TiN層の上には、第1TiCN層、第2TiCN層を設けてもよい。第1TiCN層は、いわゆるMT (moderate temperature) - TiCN層であってもよい。このMT-TiCN層は、例えば、四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) ガス、窒素 (N<sub>2</sub>) ガスおよびアセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN) ガス等を含む原料を用い、成膜温度を780°C~880°Cとして、比較的低温で成膜することによって形成される、第1TiCN層の厚みが2μm~15μmであると、第1TiCN層の耐摩耗性と耐欠損性が高い。第1TiCN層中に含まれる炭窒化チタン結晶は、被覆層の厚み方向に細長い柱状結晶としてもよい。
- [0049] 第2TiCN層は、いわゆるHT (high temperature) - TiCN層であってもよい。HT-TiCN層は、例えば、原料ガスとして四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) ガス、窒素 (N<sub>2</sub>) ガス、メタン (CH<sub>4</sub>) ガス等を用いて、アセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN) ガスを含まず、成膜温度が900°C~1050°Cの範囲で成膜してもよい。また、第1TiCN層よりも高温で成膜してもよい。第2TiCN層の厚みは10nm~900nmとしてもよい。
- [0050] ここで、第1TiCN層と第2TiCN層との間には、チタンを30~70原子%、炭素を15~35原子%、窒素を15~35原子%、酸素を2~10原子%の割合で含有する界面層 (図示せず) が配置されていてもよい。界面層の厚みは5nm~50nmとしてもよい。
- [0051] 以下に第1TiCN層の成膜条件の例を詳細に説明する。成膜温度を780°C~880°C、ガス圧を5kPa~25kPaとし、反応ガス組成として、体積%で四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) ガスを0.5体積%~10体積%、窒素 (N<sub>2</sub>) ガスを5体積%~60体積%、アセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN) ガスを0.1体積%~3.0体積%、残りを水素 (H<sub>2</sub>) ガスとして成膜してもよい。このとき、アセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN) ガスの含有比率を成膜初期よりも成膜後期で増すことによって、第1TiCN層を構成する炭窒化チタン柱状結晶の平均結晶幅を基体側よりも表面側の方が大きい構成とすることができる。

- [0052] 次に、第2 TiCN層の成膜条件について説明する。成膜温度を900℃～990℃、ガス圧を5kPa～40kPaとし、反応ガスの組成を、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)ガスを1体積%～4体積%、窒素(N<sub>2</sub>)ガスを5体積%～20体積%、メタン(CH<sub>4</sub>)ガスを0.1体積%～10体積%、残りを水素(H<sub>2</sub>)ガスとして成膜してもよい。
- [0053] 次に、TiCN層の上に中間層を形成する。中間層の成膜条件は、例えば、成膜温度を900℃～990℃、ガス圧を15kPa～40kPaとし、反応ガス組成が、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)ガスを3体積%～15体積%、メタン(CH<sub>4</sub>)ガスを3体積%～10体積%、窒素(N<sub>2</sub>)ガスを3体積%～50体積%、一酸化炭素(CO)ガスを0.2体積%～1.0体積%、残りが水素(H<sub>2</sub>)ガスとして成膜するとよい。この工程を便宜的に中間層の成膜工程の前期工程という。この前期工程の成膜時間は、20分以上、40分以下としてもよい。この反応ガス組成の窒素(N<sub>2</sub>)ガスを30体積%～50体積%とすると、第1突起の麓の平均幅は広くなりやすく、第1突起の平均高さが短くなりやすい。言い換えると、このような条件では、太く、短く、破損しにくい第1突起が得られやすい。また、前期工程の成膜時間を20分以上、40分以下とするとよい。このような成膜条件にすると、麓の平均間隔が70nm以上、120nm以下の第1突起を形成しやすい。
- [0054] また、中間層の成膜の後期において、原料ガスの配合を変えずに、成膜温度を下げて成膜温度を900～940℃の範囲とすると第2突起が形成される。この成膜時間は、前期工程との合計で30～90分としてもよい。
- [0055] 中間層の成膜の後期、すなわち、第2突起を形成する工程において、成膜時間を延ばすと、第2突起の数が増え、幅や高さが増加しやすい。また、突出方向が基体に向かって延びている第2突起が形成されやすい。さらに、成膜時間を延ばすと、第2突起から突出した第3突起が形成される。
- [0056] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、中間層の成膜後に、成膜温度を900℃～990℃、ガス圧を5kPa～20kPaとし、反応ガスの組成が、三塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)ガスを3.5体積%～15体積%、塩化水素(HCl)ガスを0

、5体積%～2.5体積%、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）ガスを0.5体積%～5.0体積%、硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）ガスを0体積%～1.0体積%、残りが水素（ $\text{H}_2$ ）ガスとして成膜してもよい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層は、 $\alpha$ -アルミナからなるものであってもよい。

[0057] その後、所望により、成膜した被覆層表面の少なくとも切刃部を研磨加工する。この研磨加工により、切刃部が平滑に加工され、被削材の溶着を抑制して、さらに耐欠損性に優れた工具となる。

[0058] 以上、本開示の被覆工具について説明したが、本開示は上述の実施形態に限定されず、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良および変更を行なってもよい。

[0059] <切削工具>

次に、本開示の切削工具について図面を用いて説明する。

[0060] 本開示の切削工具101は、図6に示すように、例えば、第1端（図6における上端）から第2端（図6における下端）に向かって延びる棒状体である。切削工具101は、図6に示すように、第1端側（先端側）にポケット103を有するホルダ105と、ポケット103に位置する上記の被覆工具1とを備えている。切削工具101は、被覆工具1を備えているため、長期に渡り安定した切削加工を行うことができる。

[0061] ポケット103は、被覆工具1が装着される部分であり、ホルダ105の下面に対して平行な着座面と、着座面に対して傾斜する拘束側面とを有している。また、ポケット103は、ホルダ105の第1端側において開口している。

[0062] ポケット103には被覆工具1が位置している。このとき、被覆工具1の下面がポケット103に直接に接していてもよく、また、被覆工具1とポケット103との間にシート（図示しない）が挟まれていてもよい。

[0063] 被覆工具1は、第1面3及び第2面5が交わる稜線における切刃7として用いられる部分の少なくとも一部がホルダ105から外方に突出するようにホルダ105に装着される。本実施形態においては、被覆工具1は、固定ネ

ジ107によって、ホルダ105に装着されている。すなわち、被覆工具1の貫通孔17に固定ネジ107を挿入し、この固定ネジ107の先端をポケット103に形成されたネジ孔（図示しない）に挿入してネジ部同士を螺合させることによって、被覆工具1がホルダ105に装着されている。

[0064] ホルダ105の材質としては、鋼、鋳鉄などを用いることができる。これらの部材の中で靱性の高い鋼を用いてもよい。

[0065] 本実施形態においては、いわゆる旋削加工に用いられる切削工具101を例示している。旋削加工としては、例えば、内径加工、外径加工及び溝入れ加工などが挙げられる。なお、切削工具101としては旋削加工に用いられるものに限定されない。例えば、転削加工に用いられる切削工具に上記の実施形態の被覆工具1を用いてもよい。

### 実施例

[0066] まず、平均粒径1.2  $\mu\text{m}$ の金属コバルト粉末を6質量%、平均粒径2.0  $\mu\text{m}$ の炭化チタン粉末を0.5質量%、平均粒径2.0  $\mu\text{m}$ の炭化ニオブ粉末を5質量%、残部が平均粒径1.5  $\mu\text{m}$ のタングステンカーバイト粉末の割合で添加、混合し、プレス成形により工具形状（CNMG120408）に成形した。その後、脱バインダ処理を施し、アルゴン雰囲気および窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で、1450℃～1600℃の温度で、1時間焼成して超合金からなる基体を作製した。その後、作製した基体にブラシ加工をし、切刃となる部分にRホーニングを施した。

[0067] 次に、上記の超合金の基体に対して、化学気相蒸着（CVD）法により被覆層を成膜した。また、表1の例では、超合金の基体の表面にTiN層を設け、TiN層の上に順に第1TiCN層、第2TiCN層、中間層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を設けた。それぞれ試料の中間層の成膜条件は、表1に記載した。なお、中間層の成膜においては、TiCl<sub>4</sub>ガス、N<sub>2</sub>ガス、COガスおよびH<sub>2</sub>ガスを用いた。表1に示す原料ガスの欄に記載したのは、それぞれのガスの体積%である。表1において、前期、後期と示した成膜条件で、前期、後期の順で成膜した。なお、前期のみ記載し、後期の記載がない試料では、成

膜条件を変えずに前期の成膜条件のみで成膜した。

- [0068]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の成膜温度は、 $950^\circ\text{C}$ とした。ガス圧は、 $7.5\text{ kPa}$ とした。反応ガスの組成は、三塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) ガスを $3.7$ 体積%、塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) ガスを $0.7$ 体積%、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) ガスを $4.3$ 体積%、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ガスを $0.3$ 体積%、残りを水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスとした。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の成膜時間は、 $380$ 分とした。
- [0069]  $\text{TiN}$ 層の成膜条件を以下に示す。 $\text{TiN}$ 層の成膜温度は、 $850$ 度とした。ガス圧は、 $16\text{ kPa}$ とした。反応ガスの組成は、四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) ガスを $1.0$ 体積%、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスを $38$ 体積%、残りを水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスとした。成膜時間は $180$ 分とした。
- [0070] 第1  $\text{TiCN}$ 層の成膜条件を以下に示す。成膜温度を $850^\circ\text{C}$ 、ガス圧を $9.0\text{ kPa}$ とした。反応ガス組成は、体積%で四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) ガスを $4.0$ 体積%、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスを $23$ 体積%、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ガスを $0.4$ 体積%、残りを水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスとした。成膜時間は $400$ 分とした。
- [0071] 第2  $\text{TiCN}$ 層の成膜条件を以下に示す。成膜温度は、 $950^\circ\text{C}$ とした。ガス圧は、 $13\text{ kPa}$ とした。反応ガスの組成が、四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) ガスを $4$ 体積%、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスを $20$ 体積%、メタン ( $\text{CH}_4$ ) ガスを $8$ 体積%、残りを水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスとした。成膜時間は、 $80$ 分とした。
- [0072] 表1の試料について、被覆層を含む断面において、SEM観察を行い、複数の第1突起のうち、複合突起が占める割合を測定した。また、第1突起および複合突起の形態を観察した。その結果を、表1に示す。
- [0073] 得られた試料を用いて、下記の条件において、断続切削試験を行い、耐欠損性を評価した。試験結果は表1に示す。表1に示す衝撃回数(比率)は、試料No. 1における衝撃回数に対する、それぞれの試料の衝撃回数の比率である。衝撃回数(比率)が大きいほど、耐欠損性に優れるということである。

<断続切削条件>

被削材 : クロムモリブデン鋼 4本溝入り鋼材 (SCM440)

工具形状 : CNMG120408

切削速度 : 300 m/分

送り速度 : 0.3 mm/rev

切り込み : 1.5 mm

その他 : 水溶性切削液使用

評価項目 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層剥離に至る衝撃回数を測定。

[0074] [表1]

試料 No.		中間層の成膜条件								第1突起の平均面積 (nm <sup>2</sup> )	第1突起の平均幅 (nm)	第1突起の平均高さ (nm)	第1突起の高さ/幅	第1突起の先端の角度 (°)	複合突起の割合 (%)	第2突起の平均数	第2突起の高さ/幅	第3突起の有無	衝撃回数 (比率)
		TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	温度 (°C)	圧力 (kPa)	時間 (分)										
1	前期	4.0	20	8	1.40	残部	970	10	30	1950	30	130	4.33	10	35	1.5	4.00	有り	1
	後期	4.0	20	8	1.40	残部	940	10	10										
2	前期	4.0	40	8	1.40	残部	970	10	30	3600	80	120	2.00	28	35	1.5	2.00	有り	1.1
	後期	4.0	40	8	1.40	残部	940	10	10										
3	前期	4.0	40	8	0.45	残部	970	20	30	1625	50	65	1.30	42	25	1.4	1.50	有り	1.3
	後期	4.0	40	8	0.40	残部	940	20	10										
4	前期	4.0	40	8	0.45	残部	970	20	30	1013	45	45	1.00	53	-	-	-	無し	1.1
	後期	4.0	40	8	0.30	残部	940	20	10										
5	前期	4.0	40	8	0.45	残部	970	20	30	1450	50	58	1.16	47	22	1.3	1.25	有り	1.4
	後期	4.0	40	8	0.30	残部	940	20	10										
6	前期	4.0	40	8	0.45	残部	970	20	30	1300	50	52	1.04	51	18	1.2	1.10	有り	1.5
	後期	4.0	40	8	0.20	残部	940	20	10										
7	前期	4.0	40	8	0.40	残部	970	20	30	1283	45	57	1.27	43	22	1.3	1.30	有り	1.4
	後期	4.0	40	8	0.30	残部	940	20	10										
8	前期	4.0	40	8	0.40	残部	970	20	30	1125	45	50	1.11	48	18	1.2	1.15	有り	1.5
	後期	4.0	40	8	0.20	残部	940	20	10										
9	前期	4.0	40	8	0.20	残部	970	20	30	700	40	35	0.88	59	15	1.1	0.80	有り	1.8
	後期	4.0	40	8	0.20	残部	940	20	10										
10	前期	4.0	20	8	0.05	残部	970	20	30	875	35	50	1.43	39	-	-	-	無し	0.8
	後期	4.0	20	8	0.05	残部	940	20	10										

[0075] 表1において、複数の第1突起の平均面積が、1700 nm<sup>2</sup>以下であり、本開示の実施例である試料No. 3、5~9の被覆工具はいずれも耐欠損性が優れていた。複数の第1突起のうち複合突起が占める割合が、30%を超える試料No. 1、2は、試料No. 3、5~9よりも耐欠損性が劣っていた。また、複合突起を有さない試料No. 4、10は、試料No. 3、5~9よりも耐欠損性が劣っていた。

符号の説明

- [0076] 1 被覆工具
- 2 第1面、すくい面
- 3 第2面、逃げ面
- 4 切刃
- 5 基体

- 7 被覆層
- 8 a 第1 TiCN層
- 8 b 第2 TiCN層
- 9 中間層
- 10 TiN層
- 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層
- 13 第1突起
- 13 a 第1突起の麓
- 13 b 第1突起の先端
- 15 第2突起
- 15 a 第2突起の麓
- 15 b 第2突起の先端
- 17 複合突起
- 19 第3突起
- 101 切削工具
- 103 ポケット
- 105 ホルダ
- 107 固定ネジ

## 請求の範囲

- [請求項1] 基体と、該基体の表面に位置する被覆層とを備えた被覆工具であつて、
- 前記被覆層は、前記基体側から順に、TiCN層と、Tiを含有する中間層と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とを有し、
- 該Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、前記中間層よりも前記基体から遠い位置において前記中間層に接して位置しており、
- 前記中間層は、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層に向かって突出した複数の第1突起を有し、
- 該複数の第1突起の平均面積は、1700nm<sup>2</sup>以下である、被覆工具。
- [請求項2] 前記複数の第1突起の麓の平均幅に対する前記複数の第1突起の平均高さの比が1.2以下である、請求項1に記載の被覆工具。
- [請求項3] 前記第1突起の麓の平均幅は10nm以上、50nm以下であり、前記第1突起の平均高さは10nm以上、60nm以下である、請求項1または2に記載の被覆工具。
- [請求項4] 前記第1突起の先端の平均角度は、50°以上、90°以下である、請求項1～3のいずれかに記載の被覆工具。
- の被覆工具。
- [請求項5] 前記複数の第1突起の少なくとも一つは、第1突起の突出方向に交わる方向に突出した第2突起を有する複合突起である、請求項1～4のいずれかに記載の被覆工具。
- [請求項6] 前記複合突起が有する前記第2突起の平均数は、1.2以下である、請求項5に記載の被覆工具。
- [請求項7] 前記第2突起の麓の平均幅に対する前記第2突起の平均高さの比は、前記複数の第1突起の麓の平均幅に対する前記複数の第1突起の平均高さの比よりも大きい、請求項5または6に記載の被覆工具。
- [請求項8] 前記複合突起は、前記第2突起の側面に該第2突起の突出方向に突

出した第3突起を有する、請求項5～7のいずれかに記載の被覆工具  
。

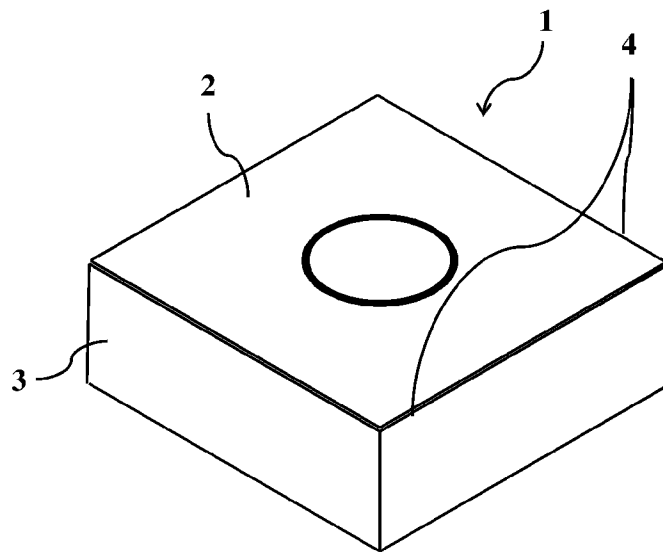
[請求項9] 前記中間層は、CとNとを含有する、請求項1～8のいずれかに記載の被覆工具。

[請求項10] 前記中間層は、さらにOを含有する、請求項9に記載の被覆工具。

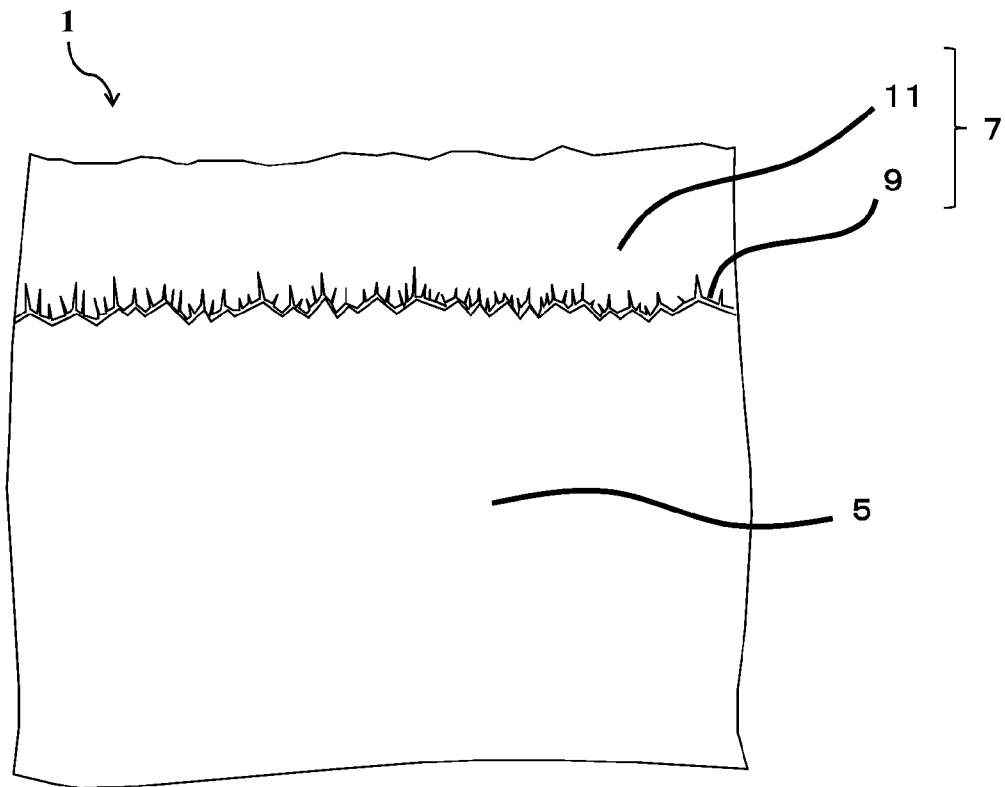
[請求項11] 第1端から第2端に向かって延び、前記第1端側にポケットを有するホルダと、

前記ポケットに位置する請求項1～10のいずれかに記載の被覆工具と、を備えた切削工具。

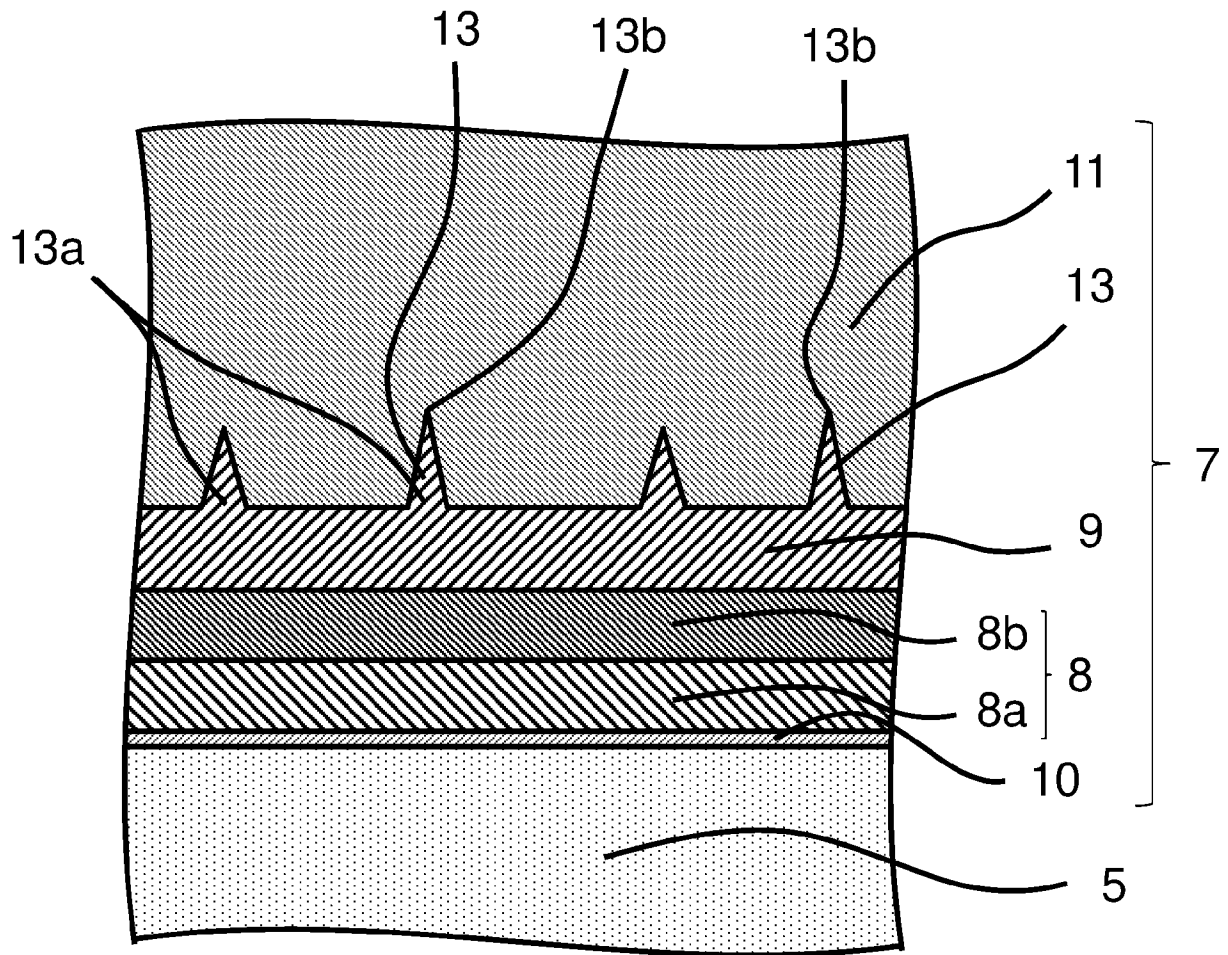
[図1]



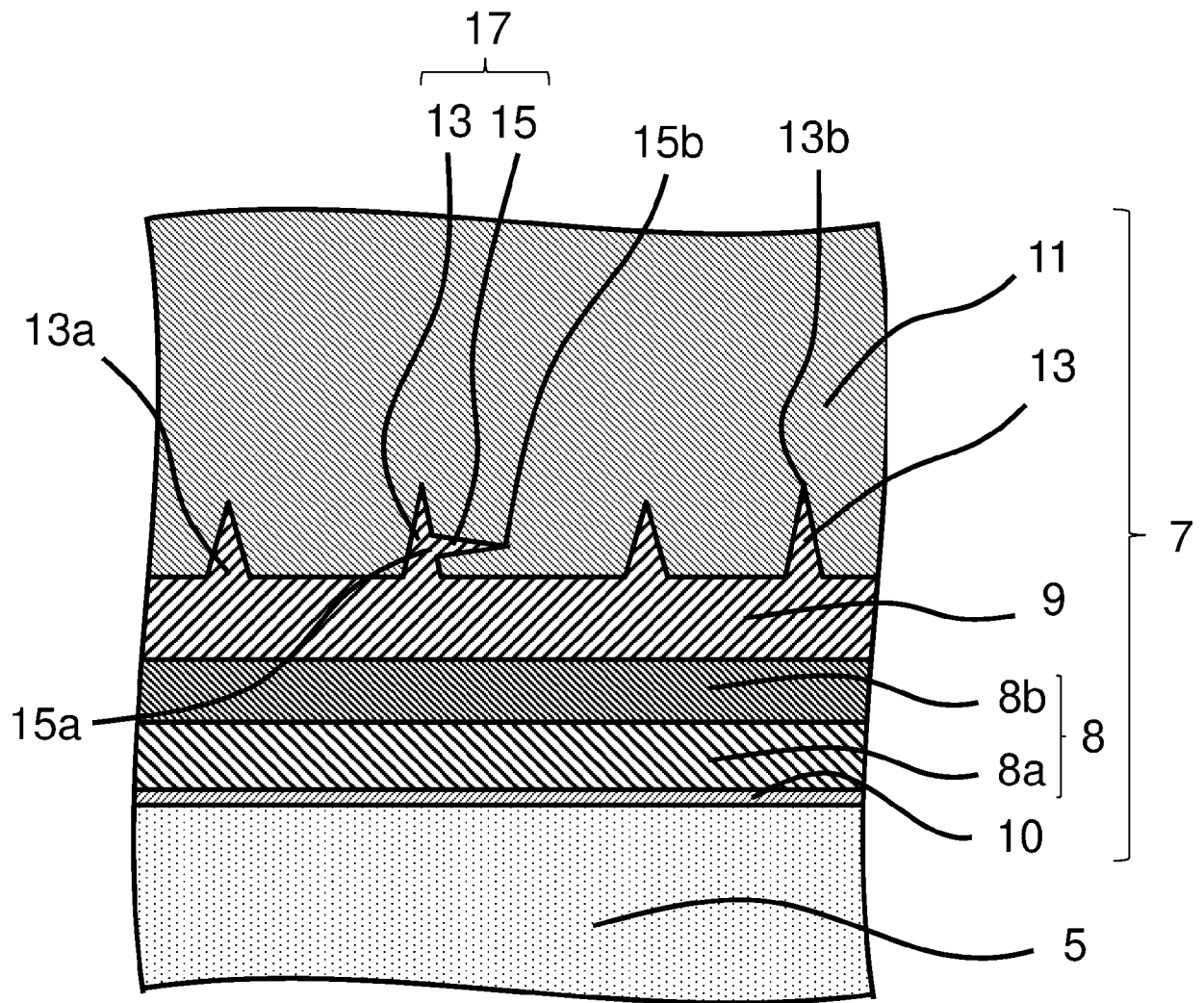
[図2]



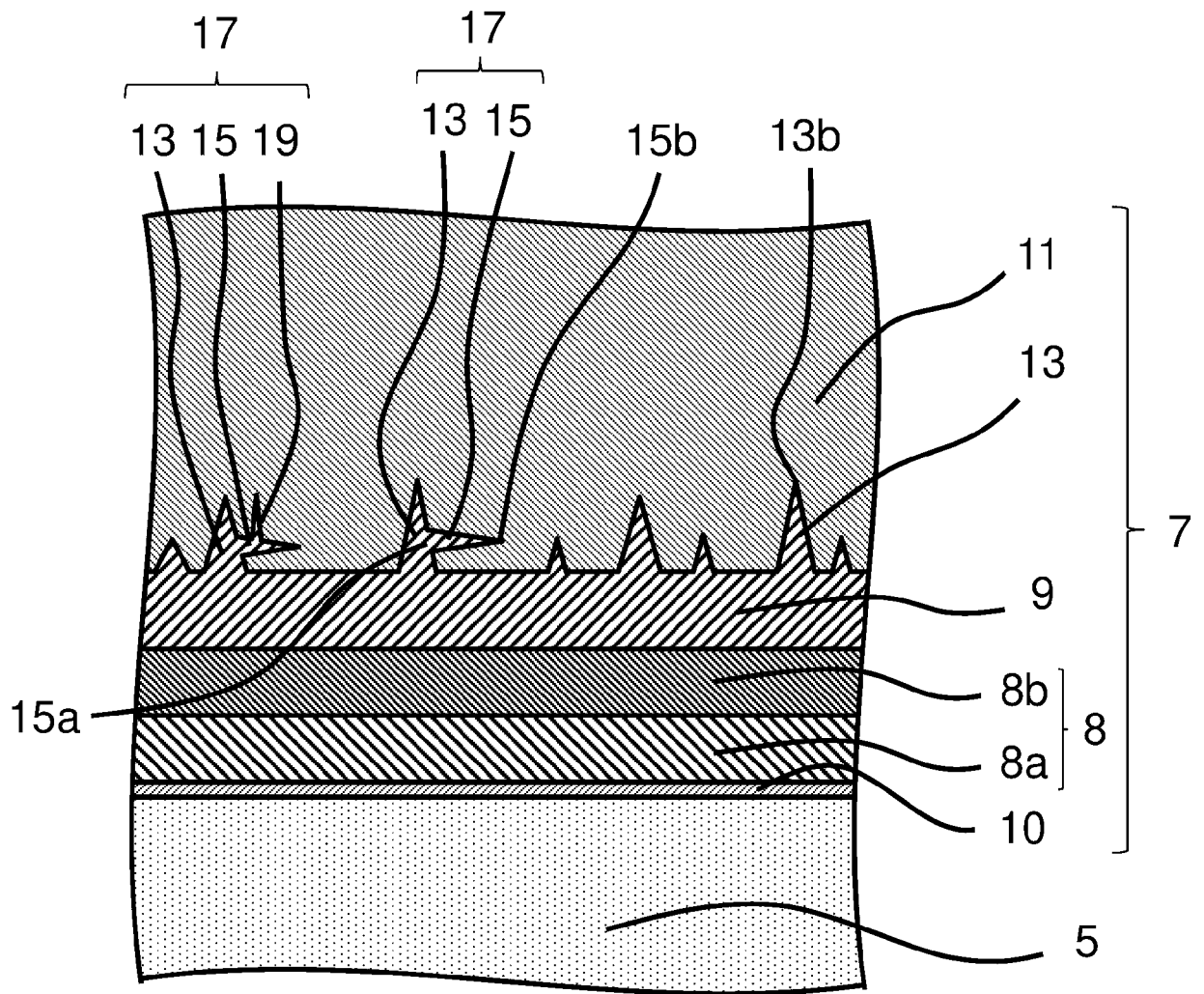
[図3]



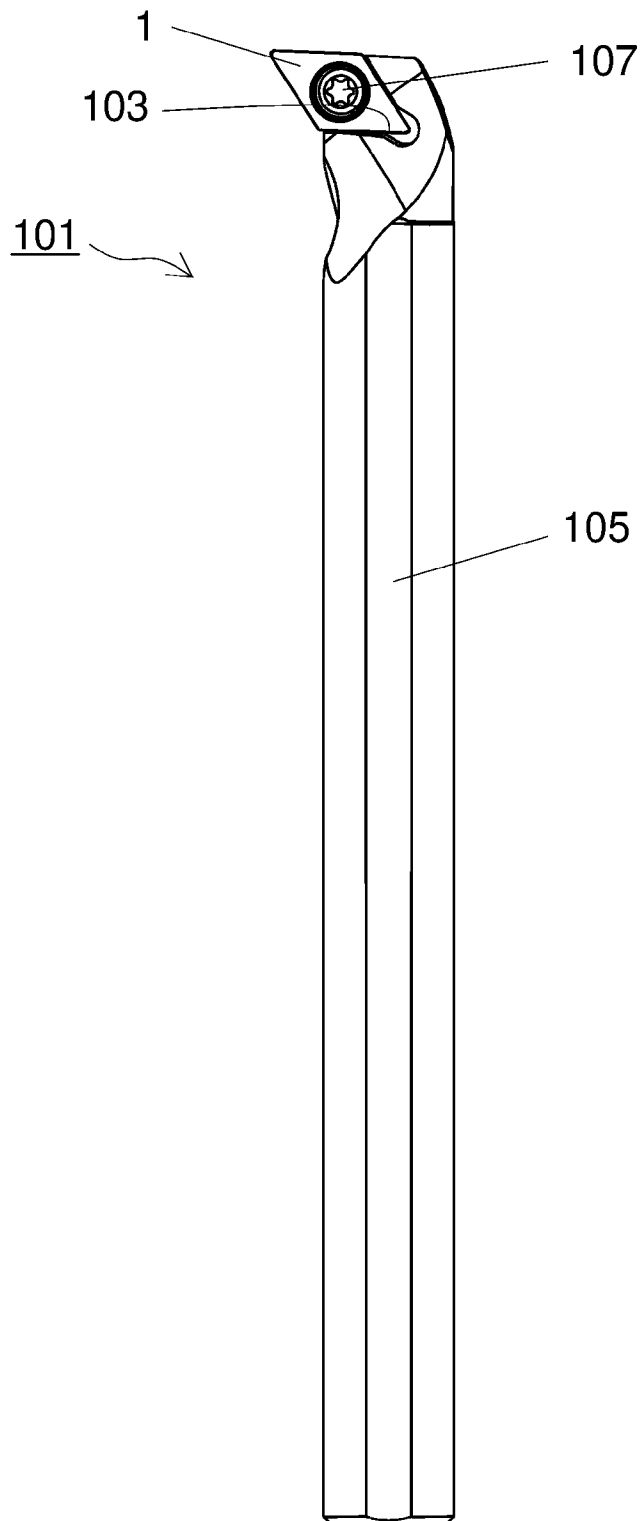
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028796

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B23B 27/14(2006.01)i; C23C 16/36(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i FI: B23B27/14 A.; C23C16/36; C23C16/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B23B27/14; B23C5/00; B23P15/28; C23C16/36; C23C16/40 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-71396 A (KYOCERA CORP.) 12.04.2012 (2012-04-12) paragraphs [0007]-[0042]	1-3, 9-11 4-8
Y	WO 2017/090765 A1 (KYOCERA CORP.) 01.06.2017 (2017-06-01) table 2, fig. 3	4
Y	JP 2009-166216 A (HITACHI TOOL ENGINEERING, LTD.) 30.07.2009 (2009-07-30) paragraphs [0007]-[0017]	5-8
Y	JP 2010-173025 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 12.08.2010 (2010-08-12) paragraphs [0011]-[0034]	5-8
Y	KR 10-2010-0135641 A (KORLOY INC.) 27.12.2010 (2010-12-27) paragraphs [0016]-[0020]	5-8
Y	US 2013/0149527 A1 (KORLOY INC.) 13.06.2013 (2013-06-13) paragraph [0046]	5-8
A	JP 2010-253594 A (KYOCERA CORP.) 11.11.2010 (2010-11-11)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 24 September 2020 (24.09.2020)	Date of mailing of the international search report 06 October 2020 (06.10.2020)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/028796

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-74324 A (HITACHI TOOL ENGINEERING, LTD.) 11.03.2004 (2004-03-11)	1-11
A	US 5958569 A (TELEDYNE INDUSTRIES, INC.) 28.09.1999 (1999-09-28)	1-11
P, A	WO 2019/146785 A1 (KYOCERA CORP.) 01.08.2019 (2019-08-01)	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/028796

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-71396 A WO 2017/090765 A1	12 Apr. 2012 01 Jun. 2017	(Family: none) US 2018/0369926 A1 table 2, fig. 3 KR 10-2018-0072800 A CN 108290223 A	
JP 2009-166216 A JP 2010-173025 A KR 10-2010-0135641 A US 2013/0149527 A1	30 Jul. 2009 12 Aug. 2010 27 Dec. 2010 13 Jun. 2013	(Family: none) (Family: none) (Family: none) WO 2012/165696 A1 KR 10-2012-0134669 A CN 103403222 A	
JP 2010-253594 A JP 2004-74324 A US 5958569 A	11 Nov. 2010 11 Mar. 2004 28 Sep. 1999	(Family: none) (Family: none) WO 1997/015411 A1 EP 857095 A1 CA 2235807 A TW 429181 B CN 1202845 A	
WO 2019/146785 A1	01 Aug. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B23B 27/14(2006.01)i; C23C 16/36(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i FI: B23B27/14 A; C23C16/36; C23C16/40		
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）） B23B27/14; B23C5/00; B23P15/28; C23C16/36; C23C16/40 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 2012-71396 A (京セラ株式会社) 12.04.2012 (2012-04-12) 段落0007-0042	1-3,9-11
Y		4-8
Y	WO 2017/090765 A1 (京セラ株式会社) 01.06.2017 (2017-06-01) 表2、図3	4
Y	JP 2009-166216 A (日立ツール株式会社) 30.07.2009 (2009-07-30) 段落0007-0017	5-8
Y	JP 2010-173025 A (三菱マテリアル株式会社) 12.08.2010 (2010-08-12) 段落0011-0034	5-8
Y	KR 10-2010-0135641 A (KORLOY INC.) 27.12.2010 (2010-12-27) [0016]-[0020]	5-8
Y	US 2013/0149527 A1 (KORLOY INC.) 13.06.2013 (2013-06-13) [0046]	5-8
A	JP 2010-253594 A (京セラ株式会社) 11.11.2010 (2010-11-11)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24.09.2020	国際調査報告の発送日 06.10.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 亀田 貴志 3C 9719 電話番号 03-3581-1101 内線 3324	

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 2004-74324 A (日立ツール株式会社) 11.03.2004 (2004 - 03 - 11)	1-11
A	US 5958569 A (TELEDYNE INDUSTRIES, INC.) 28.09.1999 (1999 - 09 - 28)	1-11
P, A	WO 2019/146785 A1 (京セラ株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01)	1-11

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/028796

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-71396 A	12.04.2012	(ファミリーなし)	
WO 2017/090765 A1	01.06.2017	US 2018/0369926 A1 TABLE 2, FIG. 3 KR 10-2018-0072800 A CN 108290223 A	
JP 2009-166216 A	30.07.2009	(ファミリーなし)	
JP 2010-173025 A	12.08.2010	(ファミリーなし)	
KR 10-2010-0135641 A	27.12.2010	(ファミリーなし)	
US 2013/0149527 A1	13.06.2013	WO 2012/165696 A1 KR 10-2012-0134669 A CN 103403222 A	
JP 2010-253594 A	11.11.2010	(ファミリーなし)	
JP 2004-74324 A	11.03.2004	(ファミリーなし)	
US 5958569 A	28.09.1999	WO 1997/015411 A1 EP 857095 A1 CA 2235807 A TW 429181 B CN 1202845 A	
WO 2019/146785 A1	01.08.2019	(ファミリーなし)	