(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
2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/116552 A1

(51) 国際特許分類:
B23B 27/14 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
B23C 5/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055228

(22) 国際出願日: 2009 年 3 月 18 日(18.03.2009)

(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 2008-068676 2008 年 3 月 18 日(18.03.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社タンガロイ(TUNGALOY CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128503 神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地 ソリッドスクエア Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木幡 護 (KOHATA, Mamoru).

(74) 代理人: 津国 肇(TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門１丁目２２番１２号 ＳＶＡＸ ＴＳビル Tokyo (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (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, SE, SI, SK, 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)）

(54) **Title**: AMORPHOUS CARBON COVERED TOOL

(54) 発明の名称: 非晶質炭素被覆工具

(57) **Abstract**: Disclosed is an amorphous carbon covered tool possessing excellent adhesion between an amorphous carbon film and a base material and excellent abrasion resistance. The amorphous carbon covered tool comprises a base material and an amorphous carbon film. The amorphous carbon film comprises an inner layer part on a side in contact with the base material and an outer layer part on the surface side. The content of hydrogen contained in the inner layer part in the amorphous carbon film is 0.5 to 3 atomic%. The content of hydrogen contained in the outer layer part in the amorphous carbon film is less than 0.5 atomic%. The inner layer part in the amorphous carbon film has such a concentration gradient that the content of hydrogen is gradually reduced from the side in contact with the base material toward the surface side.

(57) 要約: 非晶質炭素膜と基材との密着性に優れるとともに耐摩耗性に優れた非晶質炭素被覆工具を提供することを目的とする。本発明は、基材と非晶質炭素膜とを備え、非晶質炭素膜は基材に接する側の内層部と表面側の外層部とからなり、非晶質炭素膜の内層部に含まれる水素量が０．５～３原子%であり、非晶質炭素膜の外層部に含まれる水素量が０．５原子%未満であり、非晶質炭素膜の内層部の水素量が、基材に接する側から表面側に向けて徐々に減少するという濃度勾配を有する非晶質炭素被覆工具である。

WO 2009/116552 A1

明 細 書

非晶質炭素被覆工具

技術分野

[0001] 本発明は、非晶質炭素膜を基材に被覆した非晶質炭素被覆工具に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム合金や真鍮などの非鉄金属、有機材料、グラファイトなど硬質粒子を含有する材料、電子関連プリント回路基板などの加工が増加している。このような被削材は、切削工具の切れ刃部分に被削材が溶着して切削抵抗が大きくなるため、切削工具の刃先が欠損しやすい。そのため、これらの被削材を切削加工する場合には、非晶質炭素被覆工具が用いられる。従来の非晶質炭素被覆工具としては、非晶質カーボン膜中における水素量が5原子%以下である非晶質カーボン被覆工具がある(例えば、特許文献1参照。)。また、実質的に水素を含まないベース層と、ベース層の上に設けられるとともに2原子%～20原子%の範囲内で水素を含む水素含有層との2層構造を成しているDLC(ダイヤモンド状カーボン)被膜を被覆したDLC被膜被覆工具がある(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、これらの工具は被膜と基材との密着性が十分でないという問題があった。

[0003] 特許文献1:特開2003－62706号公報

特許文献2:特開2007－131893号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 非晶質炭素被覆工具に対して、高能率加工、長寿命および被削材の仕上げ品位を良くすることが求められている。これらの要求に答えるため、本発明は非晶質炭素膜と基材との密着性に優れるとともに耐摩耗性に優れた非晶質炭素被覆工具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

[0005] 本発明者は非晶質炭素被覆工具の開発を行ってきたところ、まず基材に接する側に水素量が多い非晶質炭素膜を被覆し、その上面に水素量が少ない非晶質炭素膜

を重ねて被覆すると、耐摩耗性が優れるとともに、非晶質炭素膜と基材との密着性に優れた非晶質炭素被覆工具が得られるという知見を得て本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明の非晶質炭素被覆工具は、基材と非晶質炭素膜とを備え、非晶質炭素膜は基材に接する側の内層部と表面側の外層部とからなり、非晶質炭素膜の内層部に含まれる水素量が、非晶質炭素膜の外層部に含まれる水素量よりも多いことを特徴とする。

[0007] 本発明の非晶質炭素被覆工具の基材としては、高速度鋼、超硬合金、セラミックス、超高圧焼結体などを挙げることができる。その中でも、超硬合金は硬さと靭性に優れるのでより好ましい。

[0008] 本発明の非晶質炭素膜は、硬質炭素膜、ダイヤモンドライクカーボン膜、DLC膜、a－C:H膜、i－カーボン膜、ta－C膜などと呼ばれるものを含む。

[0009] 本発明の非晶質炭素膜は、基材に接する内層部と表面側の外層部とからなる。非晶質炭素膜の内層部に含まれる水素量は、非晶質炭素膜の外層部に含まれる水素量よりも多い。これは、非晶質炭素膜中の水素量が低いと、非晶質炭素膜の硬さは高いが非晶質炭素膜と基材との密着性は低く、非晶質炭素膜中の水素量が高いと、基材との密着性は高くなるになるという知見から定めたものである。その中でも、非晶質炭素膜の内層部の水素量が基材に接する側から表面側に向けて徐々に減少する濃度勾配を有すると、密着性の向上と被膜硬さの低下を防止できるため、より好ましい。

[0010] 本発明の非晶質炭素膜の外層部に含まれる水素量は0．5原子％未満、すなわち実質的に水素が含有されないことを意味する量であり、非晶質炭素膜の内層部に含まれる水素量は0．5～3原子％であると、より好ましい。これは、非晶質炭素膜の水素量が0．5原子％未満であると、非晶質炭素膜の硬さは高いが非晶質炭素膜と基材との密着性は低く、非晶質炭素膜の水素量が0．5原子％以上であると基材との密着性は高くなるが、非晶質炭素膜の水素量が3原子％を超えて多くなると非晶質炭素膜の硬さの低下が顕著になるためである。非晶質炭素膜の水素量およびその濃度勾配は、ヘリウムなどの高エネルギーイオンを入射粒子として用いた弾性反跳粒

子検出法(ERDA)、共鳴核反応法(NRA：Nuclear Reaction Analysis)などを使用することで測定することができる。

[0011] 本発明の非晶質炭素膜における内層部の厚さは、非晶質炭素膜の膜厚全体の1～10％であることが好ましい。非晶質炭素膜の内層部の厚さが、膜厚全体の1％未満であると耐摩耗性を高くする効果が十分に得られず、膜厚全体の10％を超えると非晶質炭素膜全体の硬さが低下する。したがって、非晶質炭素膜の外層部の厚さは、非晶質炭素膜の膜厚全体の90～99％であることが好ましい。

[0012] 本発明の非晶質炭素膜は、ナノインデンテーション法による硬さが20～100GPaであることが好ましく、30～80GPaであるとより好ましい。硬さが20GPa未満であると耐摩耗性が低下し、100GPaを超えると刃先の耐欠損性が低下するためである。

[0013] 本発明の非晶質炭素膜は、弾性復元率が70％未満であると塑性変形しやすいので、70～100％の弾性復元率を有することが好ましい。ここで、非晶質炭素膜の弾性復元率は式1で定義される。

[式1]弾性復元率(％)＝(Hmax－Hf)／Hmax×100(％)

(式中、Hmaxは最大押し込み深さであり、Hfは荷重除荷後の押し込み深さ(圧痕深さ)である。)

[0014] 本発明の非晶質炭素膜は、膜厚0．06～5μmを有することが好ましい。膜厚が0．06μm未満であると非晶質炭素膜を被覆する効果が得られず、5μmを超えると非晶質炭素膜の圧縮応力が大きくなり、非晶質炭素膜と基材との密着性が低下する。

[0015] 本発明の非晶質炭素被覆工具においては、基材に存在する圧縮応力が耐欠損性や非晶質炭素膜と基材との密着性に影響を及ぼすため、鏡面、研削面、焼肌面など基材の表面状態に関係なく、基材に存在する圧縮応力が0．3GPa以下であることが好ましい。基材の圧縮応力が0．3GPaを超えると、非晶質炭素膜にチッピングが発生しやすくなる。なお、基材に存在する圧縮応力は$2\theta-\sin^2\phi$法による測定でき、具体的には、下記の式2、式3を用いて基材の圧縮応力を測定することができる。また、WCを主成分とする超硬合金基材の場合は、WCに存在する圧縮応力を基材に存在する圧縮応力とみなすことができる。

[式2]応力$\sigma=-E/(2\cdot(1+\upsilon))\cdot\cot\theta_0\cdot\pi/180\cdot\delta(2\theta)/\delta(\sin^2\phi)$

[式3]応力 $\sigma = K \cdot \delta(2\theta) / \delta(\sin^2\phi)$

ϕ :試料面法線と格子面法線のなす角

σ :応力(MPa)

E:ヤング率(MPa)

υ :ポアソン比

θ_0 :標準ブラッグ角(度)

K:材料物性および標準ブラッグ角 θ_0 で決まる定数

[0016] 514.5nmの波長を持つアルゴンガスレーザーを用いたラマン分光法により波数800～2000cm^{-1}の範囲でラマンスペクトルを測定したときに、従来の高結晶性熱分解グラファイト膜のラマンスペクトルは波数1580cm^{-1}付近に1つのGバンドと呼ばれるラマンピークが現れる。そして高結晶性熱分解グラファイト膜の結晶性が低下するに従って波数1350cm^{-1}付近にブロードなDバンドと呼ばれるラマンピークが現れる。

[0017] 本発明の非晶質炭素膜は、514.5nmの波長を有するアルゴンガスレーザーを用いたラマン分光法によるラマンスペクトルにおいて、波数1560～1600cm^{-1}の範囲内に第1ピークと、波数1100～1200cm^{-1}の範囲内に第2ピークとを有することがより好ましい。波数800～2000cm^{-1}の範囲でラマンスペクトルを測定したときに、波数1350cm^{-1}付近にピークはほとんど見られず、上記波数の範囲内に第1ピークおよび第2ピークがあると、非晶質炭素膜の硬さが増加する傾向を示す。

[0018] 本発明の非晶質炭素膜は、ダイヤモンドに匹敵する高い硬さを有し、切削工具として用いた場合、優れた耐摩耗性を発揮する。本発明の非晶質炭素膜はsp^3結合の割合が高いので、常温硬さと高温硬さが高くなる。

[0019] 本発明の非晶質炭素被覆工具の用途として、具体的には、ドリル、エンドミル、スローアウェイチップなどの切削工具、金型を挙げることができる。

[0020] 本発明の非晶質炭素膜は、固体のカーボンを出発原料とした物理蒸着法により得られる。具体的な物理蒸着法としては、アークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、スパッタリング法などを挙げることができる。その中でも、非晶質炭素膜と基材との密着性が高く、得られる非晶質炭素膜の硬さが高いアークイオンプレーティング法がより好ましい。アークイオンプレーティング法は、他の方式よりもイオン化率

が高いカーボンイオンが生成するため、ダイヤモンド類似のsp^3結合の比率が高く緻密で硬さの高い膜が得られ、耐摩耗性を大幅に向上させることができる。

[0021] アークイオンプレーティング法は、非晶質炭素膜の表面にマイクロパーティクルと呼ばれる突起物が生じやすい。マイクロパーティクルは耐摩耗性の低下や非晶質炭素膜の表面粗さを粗くし、被削材の表面品位を悪くする原因となる。アークイオンプレーティング法の中でも、マイクロパーティクルを低減させるフィルタードアークイオンプレティング法はより好ましい。

[0022] 本発明の非晶質炭素膜を具体的に製造する方法としては以下を挙げることができる。工具形状の基材を成膜装置内に入れ、アルゴンプラズマにて基材の表面を洗浄する。次に、基材に－30～－300Vの直流電圧または－30～－500Vのパルス電圧の基材バイアス電圧をかけてC_2H_2およびCH_4の1種または2種を5～20cm^3／minの範囲の所定流量で炉内へ導入し、アーク放電電流80Aの陰極アーク放電によりグラファイトのターゲットを蒸発およびイオン化させることにより、基材に接する側に非晶質炭素膜の内層膜を被覆する。内層部の水素量に濃度勾配を持たせるためには、C_2H_2およびCH_4の1種または2種の流量を時間とともに減少させるとよい。非晶質炭素膜の内層膜の被覆終了後、C_2H_2およびCH_4の1種または2種を供給せずに非晶質炭素膜の外層部を被覆すると本発明の非晶質炭素被覆工具を得ることができる。

[0023] 非晶質炭素膜の被覆時の基材温度は、50～200℃であると好ましく、50～150℃であるとより好ましい。基材温度が、200℃を超えると軟質なsp^2結合のグラファイトが析出しやすくなり、50℃未満であると基材と非晶質炭素膜との密着性が低下する。本発明では、非晶質炭素膜の被覆時にはカーボンイオンが基材表面に照射され、非晶質炭素膜が形成されるので基材温度は上昇するため、基材を加熱ヒーターによって加熱しなくても基材温度が上昇する場合もある。

発明の効果

[0024] 本発明の非晶質炭素被覆工具は、非晶質炭素膜と基材との密着性に優れるとともに耐摩耗性に優れる。本発明の非晶質炭素被覆工具は、高能率加工と工具寿命の長寿命化を実現し、被削材の仕上げ品位を良くすることが可能となる。

実施例 1

[0025] 基材として、ドリル径φ0．3mm×長さ5．8mm（形状PRM030L－E）のプリント回路基板加工用超硬合金製ドリルを用意した。この基材をアークイオンプレーティング装置の炉内に入れた。加熱ヒーターを用いて基材を300℃まで加熱しながら、炉内を圧力1×10^{-4}Paの真空にした。加熱ヒーターの設定温度を100℃まで下げて基材温度を150℃まで下げた後、アルゴンガスを導入し、圧力2×10^{-1}Paのアルゴン雰囲気に保持しながら、バイアス電源により基材取付治具に－400Vの基材バイアス電圧をかけてアルゴンプラズマにて基材表面を洗浄した。

[0026] 次に、表1、2に示す条件にて基材の表面に非晶質炭素膜を形成した。表1は主にアークイオンプレーティング装置に関する条件を示し、表2は発明品5～8の基材のバイアス電圧に用いるパルス電圧条件を示す。発明品1～4については、基材のバイアス電圧として表1に示す直流電圧を用い、非晶質炭素膜の内層部の被覆開始時に5～15cm^3／minの所定流量のC_2H_2を炉内に導入し、C_2H_2の流量を時間とともに徐々に減少し、非晶質炭素膜の内層部の被覆終了時にはC_2H_2の流量が0cm^3／minになるように調節して内層部を被覆した。非晶質炭素膜の外層部はC_2H_2を炉内に供給せずに被覆した。発明品5～8については、基材のバイアス電圧として表2に示すパルス電圧を用い、非晶質炭素膜の内層部の被覆開始から被覆終了まで、一定流量のC_2H_2を供給して内層部を被覆した。非晶質炭素膜の外層部はC_2H_2を炉内に供給せずに被覆した。

[0027] [表1]

試料名	内部構造	ｱｰｸ放電電流(A)	基材ﾊﾞｲｱｽ電圧(V) *波高値	ｶﾞｽ種類	ｶﾞｽ流量(cm^3/min)	圧力(Pa)	加熱ﾋｰﾀｰ温度(℃)	基材温度(℃)	ﾀｰｹﾞｯﾄ
発明品1	内層部	80	-100	C_2H_2	5→0	1.0→10^{-2}以下	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	-100	—	0	10^{-2}以下	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品2	内層部	80	-120	C_2H_2	7→0	1.1→10^{-2}以下	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	-120	—	0	10^{-2}以下	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品3	内層部	80	-200	C_2H_2	10→0	1.4→10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	-200	—	0	10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品4	内層部	80	-250	C_2H_2	15→0	1.7→10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	-250	—	0	10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品5	内層部	80	*-200	C_2H_2	15	1.7	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	*-200	—	0	10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品6	内層部	80	*-400	C_2H_2	20	1.8	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	*-400	—	0	10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品7	内層部	80	*-350	C_2H_2	12	1.5	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	*-350	—	0	10^{-2}以下	100	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品8	内層部	80	*-500	C_2H_2	10	1.4	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	*-500	—	0	10^{-2}以下	100	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ

[0028] [表2]

試料名	内部構造	基材のバイアス電圧に用いるパルス電圧		
		波高値(V)	周波数(kHz)	Duty比(%)
発明品5	内層部	-200	1	25
	外層部	-200	1	25
発明品6	内層部	-400	3	20
	外層部	-400	3	20
発明品7	内層部	-350	8	18
	外層部	-350	8	18
発明品8	内層部	-500	10	15
	外層部	-500	10	15

[0029] 比較品1は被覆を行わない超硬合金製ドリルである。比較品2、3は、超硬合金製ドリルの基材をプラズマCVD装置内に入れ、アノード電圧100V、リフレクター電圧50V、フィラメント電流30Aを共通条件とし、表3に示す条件で基材の表面に非晶質炭素膜を形成した。

[0030] [表3]

試料名	基材バイアス電圧 (V)	ガス種類	ガス流量 (cm^3/min)	圧力 (Pa)	加熱ヒーター温度 (℃)	基材温度 (℃)
比較品2	-1100	C_6H_6	10	3.3×10^{-1}	200	195
比較品3	-1100	C_6H_6	8	2.0×10^{-1}	200	190

[0031] 得られた発明品1～8、比較品2、3について、高エネルギーイオン(ヘリウムイオン)を入射粒子として用いた弾性反跳粒子検出法(ERDA)を使用して非晶質炭素膜の深さ方向の水素濃度分布を測定した。また、非晶質炭素膜の断面観察から走査型電子顕微鏡を用いて非晶質炭素膜の最大膜厚を測定した。それらの結果を表4に示した。

[0032] [表4]

試料名	内層部		外層部		非晶質炭素膜の最大膜厚 (μm)
	水素量 (原子%)	非晶質炭素膜の膜厚に対する内層部の厚さ (%)	水素量 (原子%)	非晶質炭素膜の膜厚に対する外層部の厚さ (%)	
発明品1	基材側の水素量2.5原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	8	0.2	92	0.8
発明品2	基材側の水素量1.6原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	10	0.3	90	0.9
発明品3	基材側の水素量1.5原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	10	0.4	90	1.5
発明品4	基材側の水素量2.0原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	8	0.4	92	1.3
発明品5	2.5	7	0.2	93	0.7
発明品6	1.5	8	0.2	92	0.6
発明品7	3.0	8	0.4	92	0.7
発明品8	2.3	6	0.3	94	0.6
比較品1	—	—	—	—	被膜なし
比較品2	4.9	30	0.4	70	1.8
比較品3	3.9	20	0.3	80	1.5

[0033] 表4に示すように、外層部には0．5原子％未満の微量の水素が含まれるが、これは

、炉内に残った水分などから混入したものと思われる。したがって、非晶質炭素膜の外層部は、実質的に水素を含有しないといえる。次にHysitron社製TriboIndentorを使用し、荷重1mNで非晶質炭素膜の硬さと弾性復元率を測定した。基材のWCに存在する圧縮応力を下記の応力測定条件で測定した。これらの結果を表5に示した。

[0034] [応力測定条件]

測定装置: 株式会社リガク製微小部応力測定装置

X線管球: Cuターゲット

コリメータ: φ2mm

X線出力: 30kV, 20mA

標準ブラック角$2\theta_0$: 117度(WC(211)面)

φ: 0度、17度、24度、30度、35度、40度の6点測定

ポアッソン比υ: 0.19

ヤング率E: 700GPa

[0035] [表5]

試料名	被膜の硬さ (GPa)	被膜の弾性復元率 (%)	基材の圧縮応力 (GPa)
発明品1	35	75	0.01
発明品2	45	85	0.02
発明品3	45	82	0.03
発明品4	55	85	0.01
発明品5	50	84	0.1
発明品6	55	85	0.05
発明品7	45	78	0.08
発明品8	60	85	0.07
比較品1	—	—	0
比較品2	20	65	0
比較品3	20	70	0.3

[0036] 514.5nmの波長を持つアルゴンガスレーザーのラマン分光測定装置を用いて、

発明品1～8と比較品2，3の非晶質炭素膜のラマンスペクトルを測定した。これらの結果を表6に示した。

[0037] [表6]

試料名	ラマンスペクトルのピーク位置(cm^{-1})		備考
	第1ピーク	第2ピーク	
発明品1	1581	1100	
発明品2	1580	1110	
発明品3	1580	1100	
発明品4	1578	1120	
発明品5	1578	1110	
発明品6	1579	1120	
発明品7	1575	1130	
発明品8	1574	1120	
比較品1	—	—	被膜なし
比較品2	1589	1320	
比較品3	1590	1340	

[0038] 得られたドリルについて、穴あけ試験を行い、切刃における凝着状況と摩耗状態を測定した。これらの結果を表7に示した。

[0039] [穴あけ試験]

ドリル径: φ0．3mm

被削材: プリント回路基板FR－4(4層板)×2枚重ね

回転数: 120000回転／min、

テーブル送り速度: 3．0m／min

1回転当たりの送り量: 25μm／rev

加工数: 3000穴を加工する。

[0040] [表7]

試料名	試験結果
発明品 1	溶着なし、摩耗なし
発明品 2	溶着なし、摩耗なし
発明品 3	溶着なし、摩耗なし
発明品 4	溶着なし、摩耗微小
発明品 5	溶着なし、摩耗なし
発明品 6	溶着なし、摩耗なし
発明品 7	溶着なし、摩耗微小
発明品 8	溶着なし、摩耗なし
比較品 1	溶着あり、摩耗大
比較品 2	溶着あり、摩耗中
比較品 3	溶着あり、摩耗中

[0041] 本発明品は、比較品に比べて、優れた耐溶着性と耐摩耗性を備えることがわかる。従って、穴あけ加工後の穴加工精度も非常に高く、長寿命化が可能になる。

実施例 2

[0042] 基材として、フライス用スローアウェイチップ(K10相当超硬合金、形番AECW16T3PEFR)を用意した。この基材をアークイオンプレーティング装置の炉内に入れた。加熱ヒーターを用いて基材を300℃まで加熱しながら炉内を圧力1×10^{-4}Paの真空にした。加熱ヒーターの設定温度を100℃まで下げて基材温度を150℃まで下げた後、アルゴンガスを導入し、圧力2×10^{-1}Paのアルゴン雰囲気に保持しながら、バイアス電源により基材取付治具に−400Vの基材バイアス電圧をかけてアルゴンプラズマにて基材の表面を洗浄した。

[0043] 次に、表8、9に示す条件にて基材の表面に非晶質炭素膜を形成した。表8は主にアークイオンプレーティング装置に関する条件を示し、表9は基材のバイアス電圧に

用いるパルス電圧条件を示す。発明品9～12については、非晶質炭素膜の内層部の被覆開始時に6～12cm^3／minの所定流量のC_2H_2を炉内に導入し、C_2H_2の流量を時間とともに徐々に減少させ、非晶質炭素膜の内層部の被覆終了時にはC_2H_2の流量が0cm^3／minになるように調節して内層部を被覆した。非晶質炭素膜の外層部はC_2H_2を炉内に供給せずに被覆した。発明品13～16については、非晶質炭素膜の内層部の被覆開始から被覆終了まで、一定流量のC_2H_2を供給して内層部を被覆した。非晶質炭素膜の外層部はC_2H_2を炉内に供給せずに被覆した。

[0044] [表8]

試料名	内部構造	ｱｰｸ放電電流(A)	ｶﾞｽ種類	ｶﾞｽ流量(cm^3/min)	圧力(Pa)	加熱ﾋｰﾀｰ温度(℃)	基材温度(℃)	ﾀｰｹﾞｯﾄ
発明品 9	内層部	80	C_2H_2	6→0	1.0→10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 10	内層部	80	C_2H_2	8→0	1.1→10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 11	内層部	80	C_2H_2	9→0	1.4→10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 12	内層部	80	C_2H_2	12→0	1.7→10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 13	内層部	80	C_2H_2	14	1.7→10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 14	内層部	80	C_2H_2	15	1.8→10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	90	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 15	内層部	80	C_2H_2	12	1.5→10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
発明品 16	内層部	80	C_2H_2	12	1.5→10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ
	外層部	80	—	0	10^{-2}以下	80	95	ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ

[0045] [表9]

試料名	内部構造	基材のバイアス電圧に用いるパルス電圧		
		波高値(V)	周波数(kHz)	Duty比(%)
発明品9	内層部	-300	2	20
	外層部	-300	2	20
発明品10	内層部	-30	3	25
	外層部	-30	3	25
発明品11	内層部	-130	1	30
	外層部	-130	1	30
発明品12	内層部	-250	5	30
	外層部	-250	5	30
発明品13	内層部	-300	1	35
	外層部	-300	1	35
発明品14	内層部	-200	7	35
	外層部	-200	7	35
発明品15	内層部	-350	10	35
	外層部	-350	10	35
発明品16	内層部	-500	6	35
	外層部	-500	6	35

[0046] 比較品4は被覆を行わない超硬合金製スローアウェイチップである。比較品5は、基材をプラズマCVD成膜装置の炉内に入れ、ベンゼンC_6H_6の流量10cm^3／min、圧力4．3×10^{-1}Pa、基材温度200℃、基材のバイアス電圧－1500V(直流電圧)という条件で基材の表面に非晶質炭素膜を形成した。

[0047] 得られた発明品9～16、比較品5について、高エネルギーイオン(ヘリウムイオン)を入射粒子として用いた弾性反跳粒子検出法(ERDA)を使用して非晶質炭素膜の深さ方向の水素濃度分布を測定した。また、非晶質炭素膜の断面観察から走査型電子顕微鏡を用いて非晶質炭素膜の最大膜厚を測定した。それらの結果を表10に示した。

[0048] [表10]

試料名	非晶質炭素膜				
	内層部		外層部		非晶質炭素膜の最大膜厚（μm）
	水素量（原子%）	非晶質炭素膜の膜厚に対する内層部の厚さ（%）	水素量（原子%）	非晶質炭素膜の膜厚に対する外層部の厚さ（%）	
発明品9	基材側の水素量1.5原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	10	0.2	90	2.5
発明品10	基材側の水素量1.6原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	8	0.2	92	2
発明品11	基材側の水素量1.3原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	8	0.3	92	1.8
発明品12	基材側の水素量1.4原子%から徐々に減少し表面側の水素量0.5原子%に至る濃度勾配を持つ。	9	0.3	91	1.6
発明品13	2.5	8	0.3	92	0.9
発明品14	1.5	8	0.2	92	1
発明品15	1.8	9	0.2	91	0.7
発明品16	1.2	7	0.2	93	1.8
比較品4	−	−	−	−	被膜なし
比較品5	3.5	25	0.8	75	1.8

[0049] 表10に示すように、外層部には0．5原子%未満の微量の水素が含まれるが、これは、炉内に残った水分などから混入したものと思われる。Hysitron社製TriboIndentorを使用し、実施例1と同様な条件で非晶質炭素膜の硬さと弾性復元率を測定した。基材のWCに存在する圧縮応力を実施例1と同様な条件で測定した。これらの結果を表11に示した。

[0050] [表11]

試料名	被膜の硬さ (GPa)	被膜の弾性復元率 (%)	基材の圧縮応力 (GPa)
発明品 9	45	80	0.04
発明品 10	35	79	0.02
発明品 11	45	85	0.03
発明品 12	55	88	0.02
発明品 13	48	80	0.06
発明品 14	42	78	0.06
発明品 15	49	80	0.08
発明品 16	50	81	0.05
比較品 4	—	—	0.01
比較品 5	20	68	0.3

[0051] 514.5nmの波長を持つアルゴンガスレーザーのラマン分光測定装置を用いて、発明品9～16と比較品5の非晶質炭素膜のラマンスペクトルを測定した。これらの結果を表12に示した。

[0052] [表12]

試料名	ラマンスペクトルのピーク位置(cm^{-1})		備考
	第1ピーク	第2ピーク	
発明品 9	1581	1100	
発明品 10	1582	1120	
発明品 11	1575	1110	
発明品 12	1580	1100	
発明品 13	1575	1106	
発明品 14	1579	1104	
発明品 15	1582	1105	
発明品 16	1585	1106	
比較品 4	—	—	被膜なし
比較品 5	1590	1360	

[0053] 得られたスローアウェイチップについて、フライス加工試験を行い、切刃における凝

着状況と摩耗状態を測定した。これらの結果を表13に示した。

[0054] [フライス加工試験]

被削材: アルミニウム合金ADC12

チップ形状: AECW16T3PEFR

切削速度: V＝300m／min

切り込み: Ad＝5mm

送り: f＝0．15mm／rev

ダウンカット

[0055] [表13]

試料名	試験結果
発明品 9	溶着なし、摩耗極小
発明品 10	溶着なし、摩耗極小
発明品 11	溶着なし、摩耗極小
発明品 12	溶着なし、摩耗極小
発明品 13	溶着なし、摩耗極小
発明品 14	溶着なし、摩耗極小
発明品 15	溶着なし、摩耗極小
発明品 16	溶着なし、摩耗極小
比較品 4	溶着あり、摩耗大
比較品 5	初期に膜剥離あり、溶着あり、摩耗大

産業上の利用可能性

[0056] 本発明品の非晶質炭素被覆工具は、比較品に比べて、被膜と基材との密着性に優れ、優れた耐溶着性と耐摩耗性を備えることがわかる。そのため長寿命化が可能になる。そのため、本発明の非晶質炭素被覆工具は産業上の利用可能性の高い発明である。

請求の範囲

[1] 基材と非晶質炭素膜とを備え、非晶質炭素膜は基材に接する側の内層部と表面側の外層部とからなり、非晶質炭素膜の内層部に含まれる水素量が、非晶質炭素膜の外層部に含まれる水素量よりも多い、ことを特徴とする非晶質炭素被覆工具。

[2] 非晶質炭素膜の内層部が、基材に接する側から表面側に向けて徐々に減少する水素濃度勾配を有する、請求項1に記載の非晶質炭素被覆工具。

[3] 非晶質炭素膜が、内層部に0．5～3原子％の水素量と、外層部に0．5原子％未満の水素量とを有する、請求項1または2に記載の非晶質炭素被覆工具。

[4] 非晶質炭素膜が、非晶質炭素膜の膜厚全体の1～10％の内層部の厚さと90～99％の外層部の厚さとを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

[5] 非晶質炭素膜が膜厚0．06～5μmを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

[6] 非晶質炭素膜が、ナノインデンテーション法による硬さ20～100GPaを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

[7] 非晶質炭素膜が、弾性復元率70～100％を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

[8] 基材に存在する圧縮応力が0．3GPa以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

[9] 非晶質炭素膜が、514．5nmの波長を有するアルゴンガスレーザーを用いたラマン分光法によるラマンスペクトルにおいて、波数1560～1600cm^{-1}の範囲内の第1ピークと、波数1100～1200cm^{-1}の範囲内の第2ピークとを有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の非晶質炭素被覆工具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23B27/14(2006.01)i, *B23B51/00*(2006.01)i, *B23C5/16*(2006.01)i, *C23C14/06*(2006.01)i, *C23C14/24*(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)
B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, C23C14/06, C23C14/24

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y A	JP 2005-8851 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claim 7; Par. Nos. [0010] to [0014], [0062] & US 2004/0242435 A1 & GB 2402942 A	1-3,5-9 4
Y A	JP 10-82390 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 March, 1998 (31.03.98), Par. Nos. [0014], [0038] to [0040] & US 6071103 A & CN 1171497 A	1-3,5-9 4
Y A	JP 2005-22073 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0014], [0058]; table 1 (Family: none)	7 6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 April, 2009 (07.04.09)	21 April, 2009 (21.04.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-251503 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 09 September, 2003 (09.09.03), Par. No. [0029]; tables 1 to 2 & US 2003/0118412 A1 & CN 1432444 A	8
Y	JP 2005-281727 A (Kabushiki Kaisha Kurita Seisakusho), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. Nos. [0013], [0039] to [0041]; Figs. 5 to 6 (Family: none)	8
Y	JP 9-314405 A (Kyocera Corp.), 09 December, 1997 (09.12.97), Par. Nos. [0012] to [0017], [0036]; table 1; Fig. 1 (Family: none)	9
A	JP 2007-126754 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 24 May, 2007 (24.05.07), Par. Nos. [0015] to [0020], [0056] to [0057] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５５２２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/24(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.　B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, C23C14/06, C23C14/24

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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
Y	JP 2005-8851 A (日産自動車株式会社) 2005.01.13, 請求項7, 段落【0010】-【0014】, 【0062】	1-3,5-9
A	& US 2004/0242435 A1 & GB 2402942 A	4
Y	JP 10-82390 A (三洋電機株式会社) 1998.03.31, 段落【0014】, 【0038】-【0040】	1-3,5-9
A	& US 6071103 A & CN 1171497 A	4

☑　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
「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
「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 ０７．０４．２００９	国際調査報告の発送日 ２１．０４．２００９
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）　３Ｃ　３９３４ 小川　真 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２４

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	JP 2005-22073 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2005.01.27, 請求項1, 段落【0013】-【0014】, 【0058】, 表1 (ファミリーなし)	7
A		6
Y	JP 2003-251503 A (住友電気工業株式会社) 2003.09.09, 段落【0029】, 表1-2 & US 2003/0118412 A1 & CN 1432444 A	8
Y	JP 2005-281727 A (株式会社栗田製作所) 2005.10.13, 段落【0013】, 段落【0039】-【0041】, 図5-6 (ファミリーなし)	8
Y	JP 9-314405 A (京セラ株式会社) 1997.12.09, 段落【0012】-【0017】, 【0036】, 表1, 図1 (ファミリーなし)	9
A	JP 2007-126754 A (日新電機株式会社) 2007.05.24, 段落【0015】-【0020】, 【0056】-【0057】 (ファミリーなし)	1-9