

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

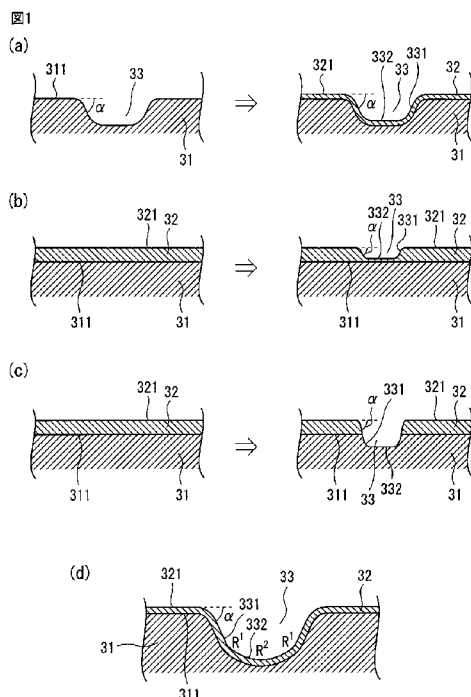
WO 2016/167161 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/04 (2006.01) C23C 14/04 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
B23B 27/20 (2006.01) C23C 16/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061168
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 5 日(05.04.2016)
- (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 2015-084478 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社 i M o t t (IMOTT INC.) [JP/JP];
〒2250012 神奈川県横浜市青葉区あざみ野南三丁目 1 6 番地 1 2 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 松尾 誠(MATSUO, Makoto); 〒2250012 神奈川県横浜市青葉区あざみ野南三丁目 1 6 番地 1 2 株式会社 i M o t t 内 Kanagawa (JP). 林田 興明(HAYASHIDA, Tatsuaki); 〒2240014 神奈川県横浜市都築区牛久保東 1-24-15 Kanagawa (JP). 飯田 明善(IIIDA, Akiyoshi); 〒1420064 東京都品川区旗の台 5-16-8-305 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: PROTECTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 保護膜およびその製造方法



(57) Abstract: With respect to a protective film having a segmented structure, the purpose of the present invention is to obtain a protective film having a segmented structure that is stable in terms of strength and that prevents the destruction or damage of a groove structure due to load deformation stress from outside and inside forces, and does so by means of, in particular, a structure that connects a side surface of a groove to the bottom section of the groove and a structure of the bottom section of the groove. The present invention is a protective film having a segmented structure, the film being formed by depositing a film on a base material, wherein the protective film is obtained by depositing the protective film, after machining a groove in the base material, on the base material and forming spaces between the segmented protective film, and the vertical cross-sectional surface of a part where the groove side surface and the groove bottom surface intersect is connected by a downward convex curve and the vertical cross-sectional surface of the bottom section of the groove is a downward convex curve or a straight line.

(57) 要約: 本発明は、セグメント構造の保護膜において、特に溝の側面から溝の底部に繋がる構造および溝の底部の構造により、内外力の負荷変形応力により溝構造が破壊・破損することを防止し、強度的に安定なセグメント構造の保護膜を得ることを目的とする。本発明は、基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材に溝加工した後に該保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がりが、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜に関する。

WO 2016/167161 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：保護膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材上に膜を堆積してなるセグメント構造の保護膜、特にダイヤモンド状カーボン（DLC）膜の保護膜およびその製造方法に関し、その保護膜は、基材上に連続していても、溝により分割されて不連続であってもよい。

背景技術

[0002] 近年、機械部品等の保護膜として、長寿命で信頼性が高く、安心して使用できる材料表面の硬質膜被覆技術の開発が求められている。この硬質膜被覆技術の分野において、硬質炭素膜、特にダイヤモンド状カーボン（DLC）は、部品表面に形成することで、部品の摺動性を高める材料として高い評価を受けている。DLCは、炭素を主成分とし、炭素原子がグラファイトの sp^2 結合、ダイヤモンドの sp^3 結合を有しながら、全体として非晶質の材料で、グラファイトとダイヤモンドとの中間の物性を示す材料である。そして、その膜特性と表面平滑性から、摩擦係数が低く、耐摩耗性が高いことが知られており、摺動性を高める表面被膜として、各種機械、工具および内燃機関等の摺動面に対し、広く利用されている。

[0003] しかしながら、耐摩耗性向上のためにDLC等の硬質膜が堆積されている基材表面に外部応力が加えられると、基材自体が変形して硬質膜に大きなひずみがかかり、硬質膜が基材から剥離することがある。これを解決するものとして、基材上に、セグメントに分割して形成された膜を堆積してなる、セグメント形態の保護膜が提案されている（特許文献1）。

[0004] そのようなセグメント形態の保護膜を得るには、基材をタングステン線等の金網を用いてマスキングした後に、保護膜の堆積を行うことが知られている（特許文献1）。より具体的には、タングステン線等の金網を用いてマスキングすることにより金網の空間に相当する部分がセグメントを構成し、タ

イル状のセグメント膜が得られ、金網部分、すなわち金網の網線に相当する部分が隣接するセグメント保護膜間の間隔を構成する。

[0005] 金網を用いたマスキングによるセグメント形状は、金網の加工性（曲げやすさなどの金網変形の自由度）に制限される。例えば、通常金網の網線は太さが均一であるので、金網の目に堆積する膜の厚みは一定のものしかできない。また、通常金網のメッシュは均一であるので、セグメントの形状を成膜する箇所ごとに变化させることが難しい。また、マスキングをする基材が平面状の場合金網のマスキングでも比較的容易に適用可能であるが、基材が3次元形状であり、その表面が曲面の場合は、金網のマスキングは適用が困難である。例えば、3次元曲面を覆うには、3次元物体を構成する曲面ごとに平面状の金網を細かく分割し、それらをつなぎ合わせることを要し、非常に手間暇がかかる上に、バッチごとのセグメント形状の同一性維持が困難となり、保護膜の品質管理が一層難しくなる。

[0006] 本発明者は、金網を用いたマスキングの代りに、描画材によるマスキングまたは機械的切削工具による溝加工後に堆積する保護膜およびその方法も提案している（特許文献2）。この方法は、金網マスキングを用いるよりも、セグメント形態の保護膜の形成が容易であり、複雑な表面へのセグメント形態を可能とする。しかしながら、一般的な印刷装置での線描画速度は20mm/秒程度であり、マイクロリユーターでの切削速度は0.1mm/秒程度であり、さらに高速且つ自由度の高い生産技術が求められている。また、描画材でのマスキングにより作製されるセグメント構造の保護膜では、膜厚に相当する分の溝深さ、つまり数ナノメートルから数百マイクロメートルの溝深さしか得られない。機械的切削工具を用いて基材に溝加工をする方法によれば、1mm程度の深さを有する溝を作製できるが、被加工面が凹面やパイプ内面等であると機械的切削工具のアクセスが困難な場合がある。

[0007] そこで、セグメント形態の保護膜の形成をさらに高速に行い、保護膜の品質管理をさらに向上させ、さらに複雑なセグメント形態を可能とし、二次元形状のみならず三次元形状の曲面にも適用可能な、DLC膜などの保護膜、

およびそれを成膜する方法を提供するために、セグメント形態の保護膜を基材上に形成させる際に、所定の形態のセグメントが得られるようにレーザーを用いて該基材に溝加工をした後に、該保護膜を堆積してセグメント間の間隔を形成することも提案した（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4 1 1 7 3 8 8号公報

特許文献2：国際公開第2 0 1 1 / 0 3 0 9 2 6号

特許文献3：特開2 0 1 2 - 1 8 8 6 9 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、保護膜を堆積させる基材において形成する溝構造に関し、特に溝の側面から溝の底部に繋がる構造および溝の底部の構造に関して、内外力の負荷変形応力により溝構造（基材と保護膜により形成された構造）が破壊・破損するのを防止し、強度的に安定なセグメント構造の保護膜を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、上記の課題を解決するために、以下の発明が提供される。

（1）基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材に溝加工した後に該保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。

（2）基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である上記（1）に記載の保護膜。

（3）溝が流路または池である上記（1）または（2）に記載の保護膜。

（4）保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、BN膜、 W_2

C膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、Al₂O₃膜、ZnO膜、SiO₂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記（１）～（３）のいずれかに記載の保護膜。

（５）保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記（１）～（４）のいずれかに記載の保護膜。

（６）溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、３Ｄ加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである上記（１）～（５）のいずれかに記載の保護膜。

（７）基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜内に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。

（８）保護膜表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が６０度以下である上記（７）に記載の保護膜。

（９）溝が流路または池である上記（７）または（８）に記載の保護膜。

（１０）保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、BN膜、W₂C膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、Al₂O₃膜、ZnO膜、SiO₂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記（７）～（９）のいずれかに記載の保護膜。

（１１）保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記（７）～（１０）のいずれかに記載の保護膜。

（１２）溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、３Ｄ加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである上記（７）～（１１）のいずれかに記載の保護膜。

(13) 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜および基材に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。

(14) 保護膜表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である上記(13)に記載の保護膜。

(15) 溝が流路または池である上記(13)または(14)に記載の保護膜。

(16) 保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、BN膜、 W_2C 膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、 Al_2O_3 膜、ZnO膜、 SiO_2 膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記(13)～(15)のいずれかに記載の保護膜。

(17) 保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる上記(13)～(16)のいずれかに記載の保護膜。

(18) 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである上記(13)～(17)のいずれかに記載の保護膜。

(19) 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材に溝加工した後に該保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

(20) 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜内に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲

線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

(21) 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜および基材に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

(22) 溝加工された基材であり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である基材。

(23) 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである上記(22)に記載の基材。

(24) 基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である上記(22)または(23)に記載の基材。

(25) 溝が流路または池である上記(22)～(24)のいずれかに記載の基材。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、セグメント構造の保護膜において、特に溝の側面から溝の底部に繋がる構造および溝の底部の構造により、内外力の負荷変形応力により溝構造（基材と保護膜により形成された構造）が破壊・破損するのを防止し、強度的に安定なセグメント構造の保護膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係るセグメント形態の保護膜の形成の、3つの態様および保護膜の溝部を示す模式図。

[図2]切削加工により基材に溝加工する一例を示す縦断面図。

[図3]基材上に種々の形状の溝を形成した保護膜の一例を示す平面図。

[図4]溝を構成する池の一例を示す平面図および縦断面図。

[図5]成膜装置の一例を示す図。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の1つの態様において、保護膜は、基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、図1の(a)に示されるように、基材に溝加工した後に保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成してなる。保護膜は、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面は下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面は下に凸の曲線、または直線である。
- [0014] すなわち、溝側面と溝の底部が交差する部分（コーナー部分）は、縦断面が下に凸の曲線で繋がっているように構成される。さらに、溝の底部の縦断面形状は、直線または下向きに凸状の曲線（たとえば楕円の一部に近似する）であるように構成され、直交する溝の縦断面形状は、たとえばU字型等が選ばれる。この場合でも端部の形状は溝の底に至る壁の角度や底に繋がる曲線形状は上述の形状に従うものである。
- [0015] 「下向きに凸状の曲線」は、溝側面が溝底に至り、溝の底部を経て対向する昇りの溝側面に至るまでの下向きに凸状の曲線の形状であって、溝側面から底部に繋がる場所は曲線で繋がり（ R^1 ）、壁に近い所では曲線の曲率が大きく（すなわち、曲率半径が小さく、急に曲がる状態）であって、溝底中央部では曲率が小さい（曲率半径が大きく（ R^2 ）、なだらかに曲がる）状態であるように曲率が次々に（暫次）変化しながら繋がっている線を理想とする。この曲線は楕円形の曲線の一部となる。しかしながら、厳密にこのような曲線状に加工をすることは不可能であり、制御可能な範囲で楕円曲線の一部に近似する曲線である。図1の(d)は、2つの R 、すなわち溝側面と底部の交差部分の R^1 および溝底中央部の R^2 を示す。このような構成により、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくすることができる。
- [0016] 溝の底部の縦断面形状が直線である場合、溝側面と底の間には曲線部分を

有するのが好適である。たとえば、溝側面から底部に繋がる場所は曲線（ R^1 ）で繋がり、その延長部分の底部の縦断面形状は直線である。

[0017] さらに、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、好適には基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が 60 度以下である。さらに好適には、 α は 25 ± 20 度である。

[0018] 図 1 の（a）において、31 は基材、311 は基材表面、32 は保護膜、321 は保護膜表面、33 は溝、331 は溝の傾斜面、および 332 は溝の底部を示す。 α は、基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角を示す。

[0019] 溝側面の傾斜角 α の測定に際しては、レーザー顕微鏡（たとえば、株式会社キーエンス製 VK-9710）を用いて、水平面（基材表面または保護膜表面に相当する）から溝側面表面までの距離を順次測定して溝側面の傾斜を測定することができる。

[0020] 図 2 は、切削加工により基材に溝加工する一例を示す縦断面図を示し、 α は、基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角を示す。図 2 において、31 は基材、311 は基材表面、33 は溝、331 は溝の傾斜面、332 は溝の底部、および 34 は切削工具を示す。基材 31 は、切削工具 34 を横方向に移動させながら下方に侵入させて所定の深さまで切削され、傾斜面が形成され、ついで切削工具 4 を所定の位置まで横方向に移動し、ついで進行方向はそのままに上方に引き上げることにより、もう 1 つの溝側面の傾斜面が形成される。奥行方向（図の垂直方向）も同様にして形成され得る。2 つの傾斜面の肩部は、後述するように適宜所望の曲率を有するように加工されるのが好適である。ついで、基材 31 上に、保護膜が堆積される（図示せず）。

[0021] ここで、保護膜は、溝側面の傾斜面 331 と溝の底部 332 にも堆積するが、基材表面 311 への堆積レートに対しては堆積レートが低くなり、膜厚は比較して薄くなる。最外面の保護膜を堆積させる目的の面の保護膜表面に掛かる応力の一部はこの斜面にも掛かることがあるが、応力を受ける目的ではないため、溝側面と溝底部の膜厚が薄くなってもよく、さらには膜がなくても全体の耐摩耗性向上、低摩擦摺動に影響はない。

- [0022] 溝加工方法は、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工、またはこれらを組み合わせて使用され得る。さらに溝内や表面粗さを調整するために研磨も使用され得る。
- [0023] 基材の溝加工に際しては、基材に予め各種の前処理を施すこともできる。たとえば、金属に窒素を浸み込ませ表面硬化させる窒化処理、金属に炭素を添加して表面硬化させる浸炭、鉄鋼を焼き入れ後、焼き戻して靱性を高める調質、金属にクロムを拡散浸透させて、耐食、耐摩耗性を高めるクロマイジング、鉄鋼の表面にリン酸亜鉛等の皮膜を形成させ、耐食性、密着性を高めるリン酸塩処理、等が挙げられる。
- [0024] レーザー加工においては、レーザーは加工対象や使用状況に応じて、YAGレーザー（基本波、第二高調波、第三高調波）、CO₂レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザー（ArF、KrF）、ファイバーレーザー、フェムト秒レーザー、ピコ秒レーザーなどを好適に利用できる。
- [0025] 保護膜が炭素系材料など（DLC、ダイヤモンドなど）の場合、300度（℃）以上の温度で結晶状態が変化し、グラファイト成分が多くなり、硬度低下を招くことがある。加工雰囲気を変化環境（O₂ガス、大気、O₃ガス）にすると、CO₂となることがある。この変化を使うために、レーザービーム照射時に酸化環境とすれば、所定の部分を黒鉛や炭酸ガスなどに変化させ、除去しやすいものにすることができる。
- [0026] 切削加工は、マイクロリユーターなどの切削工具を使用し、被加工物の表面から内部に至る順序で削り取る加工であり、フライス加工、マシニング加工、多軸マシニング加工、ジグボーラー、NC旋盤加工、自動旋盤加工、などの工作機械を使用して溝摸様を彫り込むことができる。
- [0027] 加熱加工は、保護膜を加工する時は保護膜を変化させる熱を使うことが可能であり、赤熱させた微細な金属を保護膜面に押し当てるだけで、その熱影響を受けた部分の保護膜の組成が変化することを使った加工も可能である。特にDLCやダイヤモンド膜などの炭素系保護膜では有効である。

- [0028] 研削加工は、砥粒を利用した加工であり、研削盤、マシニング加工、溝入れ加工などが行われる。砥石や研磨工具の先端を設計し製作すれば、所定の角度を彫り込める。
- [0029] 塑性加工は、金型や刃物・絞り型・工具など被加工物より硬い物質を相手基材に押し付け、基材表面形状が元に戻らない事を利用する加工法であり、プレス加工、ナノインプリント加工、ローレット加工、などの単発加工や、基材側を動かすことで連続加工が行われる。
- [0030] 放電加工は、基材が通電する場合に基材と金型間で微細なアーク放電による溶融を使用した金属加工であり、放電加工機による型彫り込み、ワイヤカット、などの工法により、目的の摸様を彫り込むことができる。
- [0031] 3D加工は、3Dプリンターによる樹脂や金属などを使ったマスク摸様の堆積が可能であり、特徴的には摸様の高さを変化させることが可能である。通常知られている3Dプリンターは樹脂や金属を堆積しながら形を作るが、基本的にはYZ軸方向に動くベッドとX軸に動く樹脂などを吐出するプリンターヘッド、または金属粉を溶融させるレーザーがシンクロしながら動く機構を持つ。この機能にワーク（被加工物）を回転させる機構を組み合わせれば立体物に3Dプリント加工ができる。この方法で腐食性物質を含むインクなど基材を彫る要素をプリントし、所定時間経過させると腐食させたい部分が彫り込まれる。特徴としては別離した部分に彫り込み加工ができる。マスクを使うエッチングでは摸様に匹敵する彫り込まれた溝部が連続してしまうが、本方式によればマスクを使用しないため独立した溝（池状の窪み）を作成できる。大きな面積を一定時間で加工することも可能である。
- [0032] ウォータージェット加工は、水中に研磨材を導入し、たとえば2000気圧程度の高圧で吹き付けることにより被加工物を切削または彫り込みする加工法である。
- [0033] 射出成形加工は、加熱熔融した樹脂等を金型内に射出流入させ、冷却固化させて所望の溝を有する成形品を得る加工法である。
- [0034] 鋳造加工は、ワックスで原型を作製し、周りを鋳物砂で覆い、ワックスを

溶かして除去して形成された空洞に金属を流し込む、いわゆるロストワックス法が好適に使用され得る。

[0035] エッチング加工は、マスクを通した腐食液による型彫りであり、マスク模様が様々に組合せられ、マスクを同時に複数個セットした複数同時加工が可能な模様彫りが出来る。彫り込み深さは腐食液との接触時間で変化させることが可能。また、腐食液を電解質として、外部電極と直流接続する事でエッチング速度を制御することも可能である（電解研磨）。

[0036] 溝はセグメント間隔部分に対応する大きさ、形状を有するように、加工される。以下、レーザー加工を主として説明する。レーザーの出力パワー、ビーム径、フォーカス等の調整により、溝部の幅（大きさ）や深さ等を容易に制御できる。また、レーザーの加工速度は、300 mm/秒程度を容易に達成することができる。一般的な機械的切削工具であるマイクロリユーターでの切削速度は0.1 mm/秒程度であり、レーザーの加工速度はその3000倍である。また、レーザーによる溝の幅の下限は、ピコ秒レーザー加工による15 μ m程度が通常である。

[0037] 一般的な機械的切削工具であるマイクロリユーターでの溝の幅の下限は70 μ m程度である。すなわち、レーザーは、より微細な溝加工が可能である。なお、溝の幅の上限は、レーザーをずらして溝加工を繰り返すことにより、無限に広げることができる。また溝部の深さは、1 μ m程度以上であれば任意に調整が可能である。溝部は、溝加工を繰り返すことで深さを調整可能である。溝加工はメッシュ（溝どうしの間隔）を2 μ m程度以上であれば随意的に変えられ、細かなセグメント構造と大きなセグメント構造を漸次的に変化するように設定可能である。

[0038] レーザーを用いて該基材に溝加工をする場合、自由にパターン（図形）、溝幅、および溝深さを組み合わせることも可能である。そして、溝加工パターンは自由に設定する事が可能であり、すなわち溝切りの曲線の曲率半径も任意に設定することができる。したがって、一つの基材に異なるセグメントパターンをつけることができるので、用途に応じた最適なセグメント構造の

保護膜を得ることが可能である。溝加工パターンを自在に設定することが可能と言うことは、セグメント構造保護膜を使ってマーキングやネーミングも可能である。さらに、セグメント構造の位置・大きさ・範囲を変化させることで、溝部の幅や曲がり方も自在に制御可能となり、溝を流路または閉鎖された溝（池）とし得、閉鎖された溝はオイルピット（油溜まり）として使うことも容易に行える。

[0039] さらに、機械的接触を必要とする機械的切削工具では被加工物へのアクセスが困難な場合であっても、レーザーは被加工物と光学的に接触するためアクセスが容易である。レーザーは、鏡面反射や光ファイバーによる照射も可能であり、さらに自由度の高い加工が可能である。また、被加工物の表面形状による制限も受けにくい。

[0040] レーザーを用いて基材に溝加工をした後に、保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成する。溝の幅は、前記の隣接するセグメントの間隔0.1 μm ~ 1 mmの範囲から選択される。溝の深さは、1 μm ~ 2 mm程度の範囲から選択される。レーザーを用いた溝加工の精度で、1 μm 以下の溝を均一に導入するのは現状で困難であることから1 μm 程度が下限となる。

[0041] 上記のように、保護膜は、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面は下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面は下に凸の曲線、または直線であるように構成される。

[0042] 従来技術の描画材でのマスキングにより作製されるセグメント構造の保護膜では、膜厚に相当する分の溝深さ、つまり数ナノメートルから数百マイクロメートルの溝深さしか得られないが、たとえばレーザーを用いて基材に溝加工をする本方法によれば、1 mm程度の深さを有する溝を容易に作製できる。堆積される保護膜の膜厚が通常1 nmから200 μm に対して、溝の深さが1 μm ~ 2 mm程度と十分に深いので、基材に溝加工をした後に堆積される保護膜は、他物質と接触する・応力を受けるなど、耐摩耗性、摺動性などの関係する最表面の効果としてセグメント形態が得られる。なお、溝部では

、膜厚が最表面に対して相対的に薄くなる。（溝深さ÷溝幅）が大きい場合には、膜は溝側面や底部において分断され得る。これにより、セグメント形態の保護膜が得られる。膜を分断するための溝の深さとしては、通常、所望の保護膜の厚さの5倍以上、好ましくは20倍以上、さらに好ましくは50倍以上、より好ましくは100倍以上、もっと好ましくは150倍以上である。

[0043] レーザー加工によってできた残滓が、基材表面より突出した形状で生じることがある。すなわち、いわゆるバリが溝部の周縁に形成されることがある。必要に応じてこのバリは除去することが好ましい。バリの除去は、適当な物理的手法により、基材へのダメージを与えることなく実施することができる。

[0044] バリを除去する方法として、再度レーザーを用いることができる。デフォーカスまたは出力を調整したレーザーを溝加工部に照射することにより、バリ部が加熱溶融されて変形し、溝の肩部（基材の表面と溝側面との交接する辺およびその近傍）がなだらかになる。例えば溝の肩部を、保護膜の膜厚より大きな曲率半径で彎曲させることができる。溝の肩部の形状が所望の形状になるまで、レーザーの焦点（デフォーカス）、出力、オフセット量、往復回数等を適宜調整することができる。

[0045] また、バリを除去する方法として、基材の材質、所望の溝寸法・形状に応じて適当な工具・工法を使用することができ、例えば、サンドペーパーなどによる研磨、バフ研磨、流体研磨、磁気研磨、サンドブラスト、固体二酸化炭素粉末などによるブラスト、回転砥石などによる研削、等方性ドライエッチングなどのエッチング、電解質液を用いた電解研磨等も使用可能である。これらのバリを除去する方法は、組み合わせて用いてもよい。特に、レーザーでバリ取りした後にレーザー以外の方法でさらにバリ取りをすることにより、さらに肩部の曲率半径を精度よく揃えることができ、品質管理上有利である。

[0046] 本発明において用いられる基材としては、特に制限されず、たとえばアル

ミニウム合金、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、耐熱合金、ステンレス合金、タングステン合金、鋼等の金属；プラスチックなどの高分子基材；ゴム；セラミック；CFRPなど炭素系材料およびこれらの複合材料等が挙げられ、目的により適宜選択しうる。

[0047] 保護膜を堆積させる基材表面が3次元曲面を形成してもよい。3次元曲面とは、プレス加工等の塑性加工などで作られた面、切削加工で作られた面、射出成型やダイキャスト、MIM (Metal Injection Mold)、焼結、焼成など立体物の表面、特に曲面である。

[0048] 基材に溝加工した後に、膜の堆積を行う。溝加工されている箇所を含めて膜が堆積されるが、膜厚に対して溝の深さが十分に深いので、膜は溝部で凹みを持ち、この溝加工部分が隣接するセグメント間の間隔を形成したセグメント状の保護膜が得られる。

[0049] セグメント保護膜の形状は特に制限されず、三角形、四角形等の多角形、円形等を適宜選択しうる。例えば、五角形と六角形を組み合わせたサッカーボール状のセグメント保護膜にも適応可能である。また、三角形の中心部を（辺部よりも）張り出させたものを組み合わせた、球面状のセグメント保護膜にも適応可能である。また、場所により異なる幅や深さの溝によって仕切られたセグメント保護膜にも適用可能である。これらのセグメント保護膜の大きさは1辺または外径 $1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ から選ばれるのが通常である。隣接するセグメント保護膜の間隔は通常 $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ である。またセグメント保護膜の膜厚は $1\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ であるのが通常である。

[0050] さらに、溝の平面形状は、碁盤状、縞状、池状、またはこれらの組み合わせとすることもでき、これらは流路を形成していても閉鎖された池であってもよく、池の溝を油溜め部とすることもできる。さらに、これらの溝部に流体潤滑剤や固体潤滑剤を導入することにより、溝を流体または固体の潤滑剤層とすることもできる。

[0051] 図3は、基材上に種々の形状の溝を形成した保護膜の一例を示す平面図であり、図中、31は基材、32は保護膜、33は保護膜32に形成された種

々の形状の溝（池状、格子状、ストライプ状）を示す。

[0052] 図4は、図3において溝を構成する池の一例を示す平面図（a）ならびにそのA-A'切断面（b）およびB-B'切断面（c）を示す。

[0053] 本発明の1態様において、保護膜は、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、BN膜、 W_2C 膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、 Al_2O_3 膜、ZnO膜、 SiO_2 膜およびこれらを組み合わせからなる群から選ばれる。

[0054] 保護膜の堆積法としては気相堆積法が好適であり、たとえば直流、交流もしくは高周波等を電源とするプラズマCVDまたはマグネトロンスパッタもしくはイオンビームスパッタ等のスパッタ法が挙げられる。PVD（物理的気相堆積法）も使用され、同様の効果を得ることができる。

[0055] 図5に、プラズマCVD成膜装置の一例の基本的構成を示す。チャンバー5、排気系10（ロータリーポンプ11、ターボ分子ポンプ12、真空計13、排気バルブ14等）、ガス導入系15（Ar、 C_2H_2 、 $Si(CH_3)_4$ ）、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CF_4 等のガス導入系および流量調整用バルブ）および電源系20（主電源16、基材加熱電源17、微細粒子捕獲フィルタ電源18、余剰電子収集電源19等）を備えた装置の概要を示す。

[0056] 本装置のチャンバー内の陰極電極に基材を接続し、基材には溝加工がされている。基材設置後に、真空排気機構によりチャンバー内を排気し、次いでプラズマガス源Ar、 $Si(CH_3)_4$ 、 C_2H_2 等を供給し、パルス電源によりパルス電圧を印加して、前記プラズマガス源がプラズマ化される。プラズマ化されたガスが、基材上に堆積して膜を形成するが、膜厚に対して溝深さが十分に深いので、膜は溝部で分断されるか表面に対して相対的に薄くなり保護膜としての機能が小さくなり、同時に斜めの壁や溝の底に膜が付いても力学的な保護膜としての機能は低下しているが、化学的安定性が向上したセグメント形態の保護膜が得られる。

[0057] 溝部での成膜レートは、レーザー溝加工時の雰囲気を選択することにより、調整することができる。具体的には、レーザー溝加工時に、酸化性

雰囲気ガス、例えば酸素、オゾン等を使用すると、被加工面を酸化させることが容易になる。酸化物は概して導電性が低く、成膜時に酸化した溝部への導電が抑制されることから、溝内での成膜が抑制される。このため、溝のない箇所に保護膜が形成されやすくなり、セグメント状保護膜となる。

[0058] また、導電性が低いと電流が流れにくくなり、基材の温度上昇を抑制できる。これは、基材の選択の幅を広げる上でも有用である。

[0059] レーザー溝加工時の雰囲気は、不活性ガス、例えばアルゴン、窒素ガス等を選択してもよい。これにより、溝加工時に、溝部の面が酸化されることを抑制することも可能である。

[0060] 堆積される保護膜は好適には耐摩耗性を付与しうるものであり、たとえば、ダイヤモンド膜、ダイヤモンド状カーボン膜、BN膜、 W_2C 膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、 Al_2O_3 膜、ZnO膜、 SiO_2 膜のいずれかまたはこれらを組み合わせたものを含んでもよい。これらの膜厚は通常1nm～200μmから選択される。

[0061] 本発明の保護膜のもう1つの態様において、保護膜は、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選べ得る。これらの膜の形成自体は常法によることができ、金属メッキ膜としては、ニッケルメッキ、クロムメッキ等の湿式法、アルマイト膜は陽極酸化による湿式法が好適であり、樹脂膜としてはフッ素樹脂コーティングが好適である。これらの保護膜の、膜厚は通常50nm～500μmから選択される。保護膜は、溝により分割されていても、連続していてもよい。

[0062] 本発明のもう1つの態様において、保護膜は、基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であり、図1の(b)に示されるように、基材31上に保護膜32を堆積（通常、基材表面311と保護膜表面321は平行である）した後に、保護膜32内に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成する。保護膜は、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である

ように構成される。好適には、保護膜表面 3 2 1 から溝の底部 3 3 2 への溝側面の傾斜角 α が 60 度以下である。このような構成により、さらに膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくすることができる。さらに好適には、 α は 25 ± 20 度である。保護膜表面が曲面である場合は該当する位置での接線からの角度となる。

[0063] 本発明のさらなるもう 1 つの態様において、図 1 の (c) に示されるように、基材 3 1 上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であり、基材 3 1 上に保護膜 3 2 を堆積（通常、基材表面 3 1 1 と保護膜表面 3 2 1 は平行である）した後に、保護膜 3 2 および基材 3 1 に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成する。保護膜は、膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線であるように構成される。好適には、保護膜表面 3 2 1 から溝の底部 3 3 2 への溝側面の傾斜角 α が 60 度以下である。さらに好適には、 α は 25 ± 20 度である。保護膜表面が曲面である場合は該当する位置での接線からの角度となる。

[0064] さらに、本発明の 1 つの態様において、溝加工された基材が提供され、その基材は、基材またはその表面に形成される膜を破損・破壊する応力が集中しないで、応力を基材側に伝搬しやすくするために、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である。好適には、基材表面から溝の底部への溝側面の下り傾斜角 α が 60 度以下である。さらに好適には、 α は 25 ± 20 度である。

[0065] 溝加工自体は、上記のとおり、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはこれらの組み合わせから選択され得る。溝の平面形状は、好適には基盤状、縞状、池状、またはこれらの組み合わせから選択され得、溝の底部の縦断面形状が、直線または下向きに凸状の曲

線であるのが好適である。溝の幅、深さ等も上記のとおりである。

[0066] 本発明の基材は、この基材上に上記のセグメント形態の保護膜を形成するのに好適であり、保護膜表面から入る応力である外部応力や内部から与えられる応力である内部応力により、保護膜が破壊・破損するのを防止し、外部応力および内部応力に対して強度的に安定な保護膜を得ることができる。さらに、本発明の基材自体も、上記溝を種々組み合わせて、部分的に強度を変えることにより、表面強度の場所による制御を図ることができる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明によれば、外部応力および内部応力に対して安定な、セグメント構造の保護膜を提供し得る。

符号の説明

[0068] 3 1 基材
 3 1 1 基材表面
 3 2 保護膜
 3 2 1 保護膜表面
 3 3 溝
 3 3 1 溝の傾斜面
 3 3 2 溝の底部
 3 4 切削工具
 5 チャンバー
 1 0 排気系
 1 5 ガス導入系
 2 0 電源系

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材に溝加工した後に該保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。
- [請求項2] 基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である請求項1に記載の保護膜。
- [請求項3] 溝が流路または池である請求項1または2に記載の保護膜。
- [請求項4] 保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、BN膜、 W_2C 膜、CrN膜、HfN膜、VN膜、TiN膜、TiCN膜、 Al_2O_3 膜、ZnO膜、 SiO_2 膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1～3のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項5] 保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項1～4のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項6] 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである請求項1～5のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項7] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜内に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。
- [請求項8] 保護膜表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である請求項7に記載の保護膜。
- [請求項9] 溝が流路または池である請求項7または8に記載の保護膜。

- [請求項10] 保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、B N膜、 W_2C 膜、C r N膜、H f N膜、V N膜、T i N膜、T i C N膜、 Al_2O_3 膜、Z n O膜、 SiO_2 膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項7～9のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項11] 保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項7～10のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項12] 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである請求項7～11のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項13] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜であって、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜および基材に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成してなり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜。
- [請求項14] 保護膜表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が60度以下である請求項13に記載の保護膜。
- [請求項15] 溝が流路または池である請求項13または14に記載の保護膜。
- [請求項16] 保護膜が、ダイヤモンド状カーボン膜、ダイヤモンド膜、B N膜、 W_2C 膜、C r N膜、H f N膜、V N膜、T i N膜、T i C N膜、 Al_2O_3 膜、Z n O膜、 SiO_2 膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項13～15のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項17] 保護膜が、金属メッキ膜、アルマイト膜および樹脂膜およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項13～16のいずれか1項に記載の保護膜。
- [請求項18] 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳

造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである請求項 13～17 のいずれか 1 項に記載の保護膜。

[請求項19] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材に溝加工した後に該保護膜を堆積してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

[請求項20] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜内に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

[請求項21] 基材上に膜を堆積したセグメント構造の保護膜を形成するに際し、該基材上に該保護膜を堆積した後に保護膜および基材に溝加工してセグメント保護膜間の間隔を形成し、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である保護膜を得ることを特徴とする保護膜の製造方法。

[請求項22] 溝加工された基材であり、溝側面と溝の底部が交差する部分の縦断面が下に凸の曲線で繋がり、かつ溝の底部の縦断面が下に凸の曲線、または直線である基材。

[請求項23] 溝加工が、レーザー加工、切削加工、加熱加工、研削加工、塑性加工、放電加工、3D加工、ウォータージェット加工、射出成型加工、鋳造加工、エッチング加工またはそれらの組み合わせである請求項 22 に記載の基材。

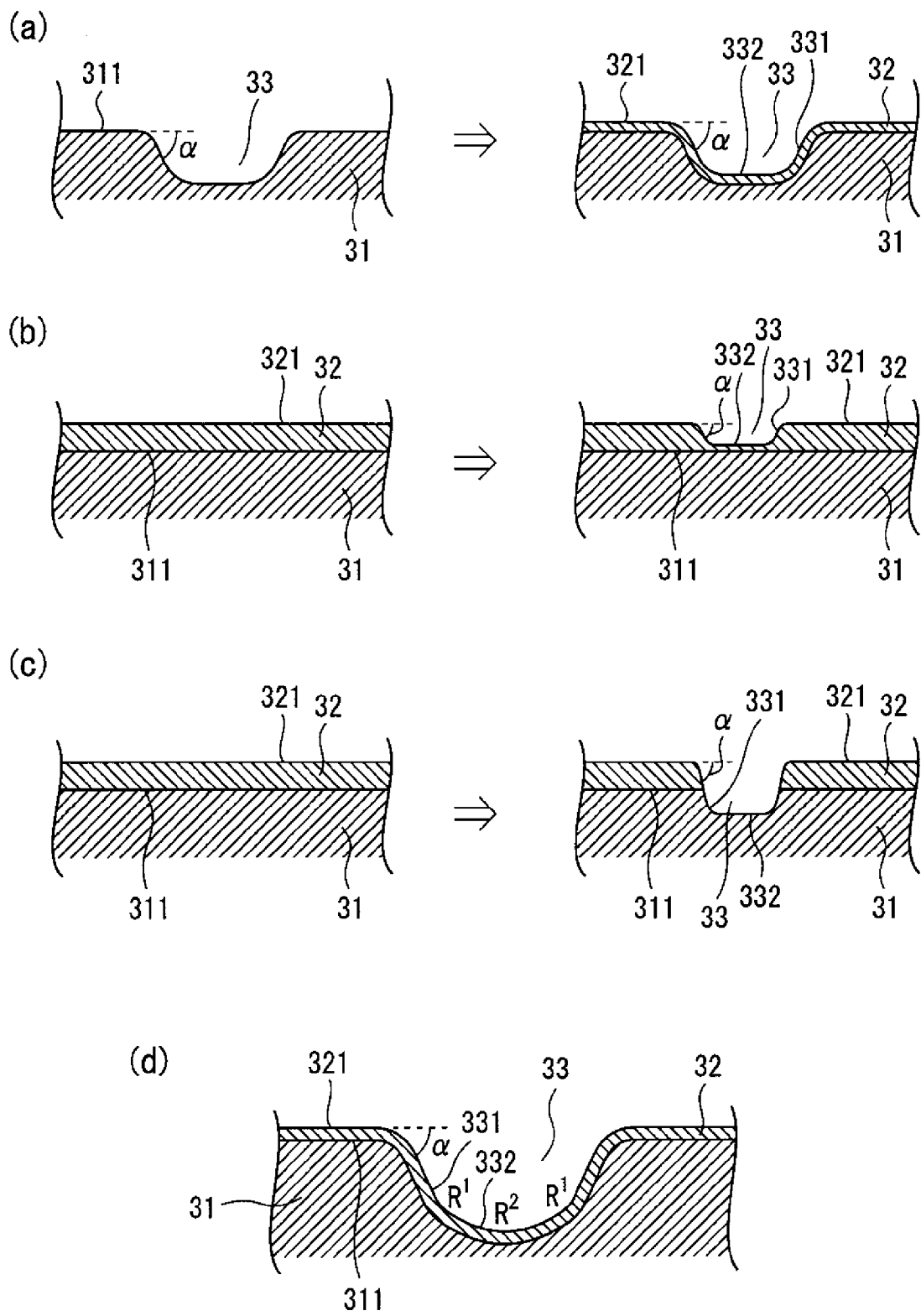
[請求項24] 基材表面から溝の底部への溝側面の傾斜角 α が 60 度以下である請求項 22 または 23 に記載の基材。

[請求項25] 溝が流路または池である請求項 22～24 のいずれか 1 項に記載の

基材。

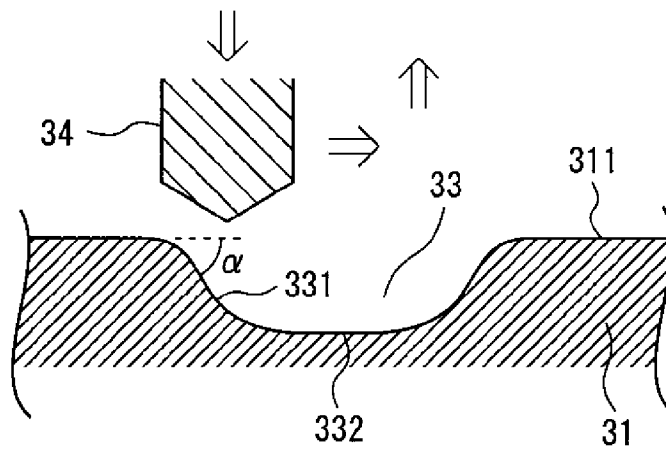
[図1]

図1



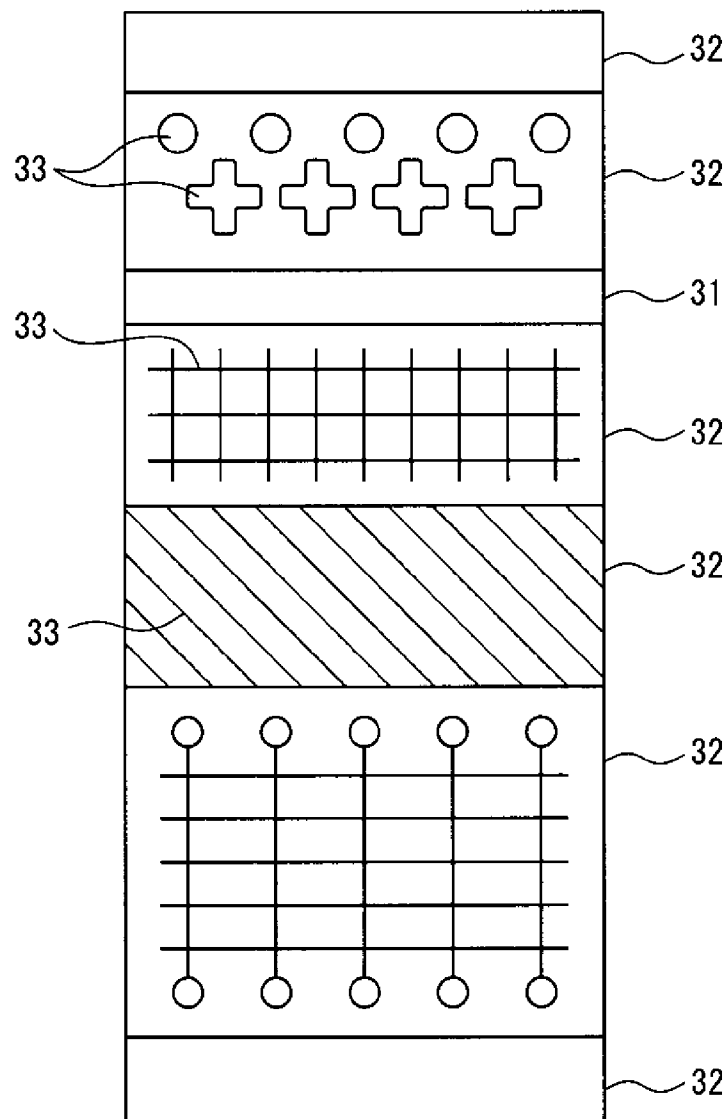
[図2]

図2



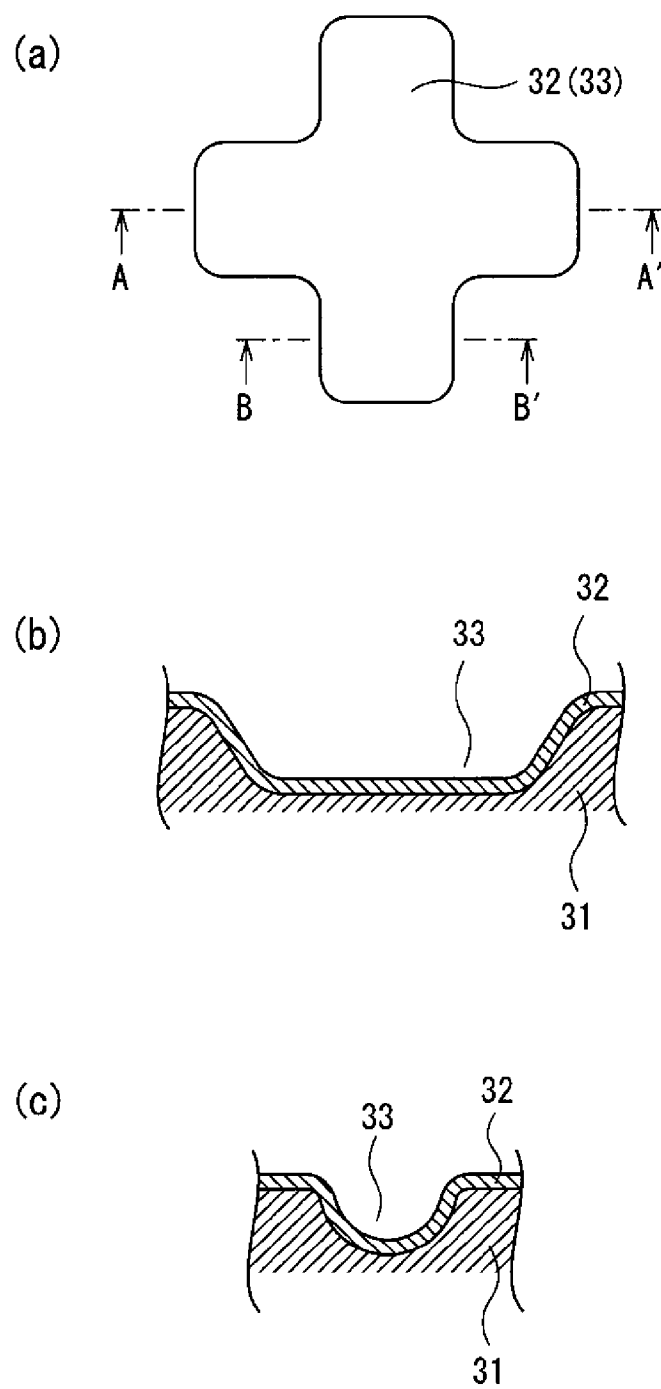
[図3]

図3



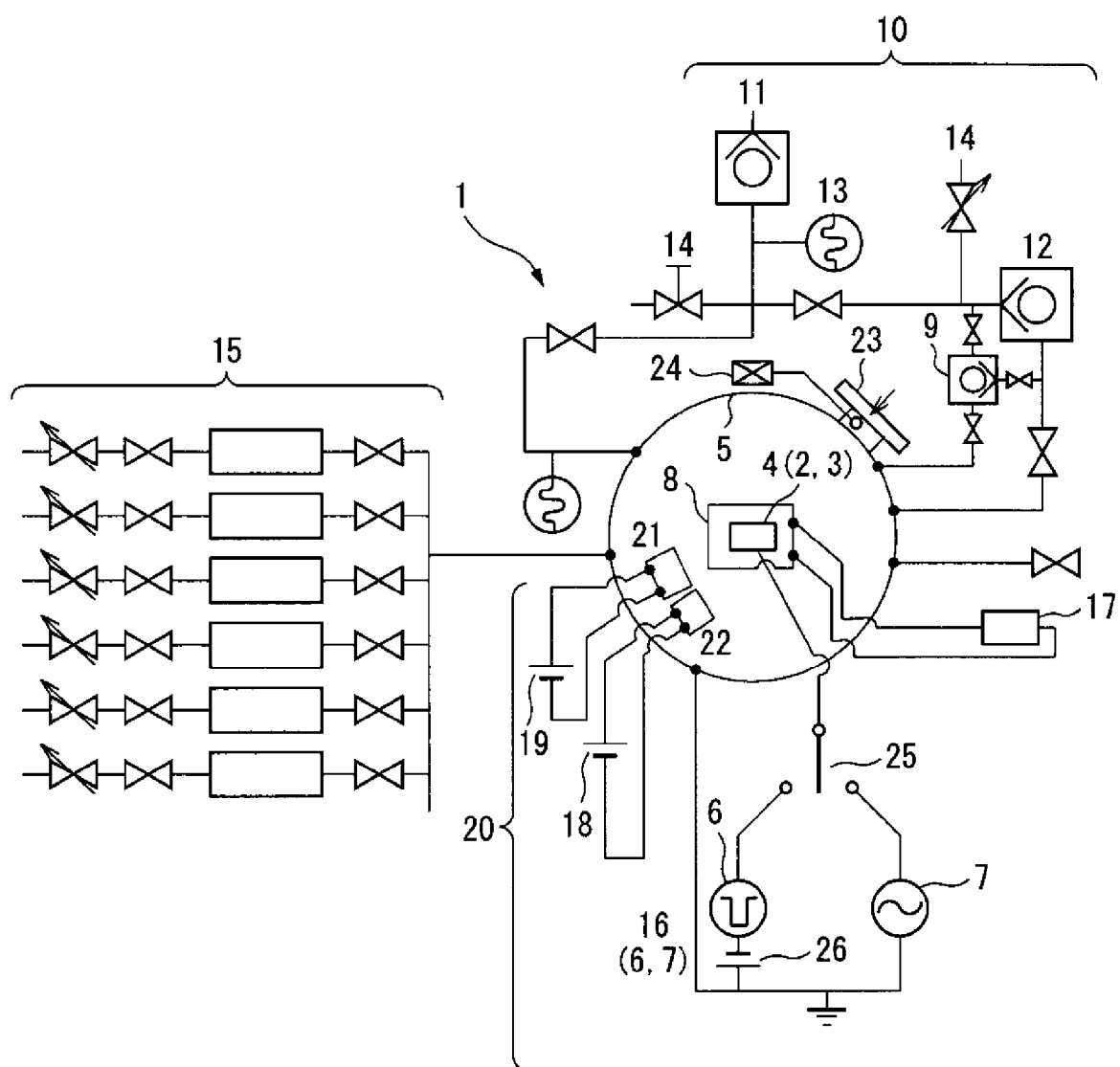
[図4]

図4



[図5]

図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/04(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)i, C23C14/04(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C16/27(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, B23B27/20, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-147525 A (The Circle for the Promotion of Science and Engineering), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraphs [0008] to [0011]	1, 3-6, 13, 15-19, 21-23, 25
Y	(Family: none)	2, 14, 24
A		7-12, 20
X	WO 2011/030926 A1 (iMott Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraph [0019]	1, 3-6, 19, 22, 23, 25
Y	& US 2012/0189823 A1	2, 24
A	paragraph [0068] & JP 5663793 B2 & EP 2476775 A1 & CN 102498235 A	7-18, 20, 21

☒ 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
31 May 2016 (31.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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/JP2016/061168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-188698 A (iMott Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0013] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1, 3-6, 19, 22, 23, 25 2, 24 7-18, 20, 21
Y	JP 2010-007112 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0012] to [0013]; fig. 2 (Family: none)	2, 14, 24
X	JP 3448884 B2 (NSK Ltd.), 22 September 2003 (22.09.2003), fig. 10, 11, 13, 14 (Family: none)	22, 23, 25
X	JP 7-251301 A (Saint-Gobain/Norton Industrial Ceramics Corp.), 03 October 1995 (03.10.1995), fig. 7 & US 5667344 A fig. 7 & EP 670192 A1 & DE 69503537 C & CA 2142649 A	22, 23, 25
X	JP 2007-118139 A (Kyocera Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraph [0020]; fig. 2 & US 2010/0135737 A1 fig. 2 & WO 2007/049785 A1 & EP 1953260 A1 & CN 101297061 A	22, 23, 25
X	JP 1-185553 A (Canon Inc.), 25 July 1989 (25.07.1989), fig. 2 (Family: none)	22, 23, 25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/04(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)i, C23C14/04(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C16/27(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 (I P C))

Int.Cl. C23C16/00-16/56, B23B27/14, B23B27/20, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus (JDreamIII)

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 A	JP 2003-147525 A (財団法人理工学振興会) 2003.05.21, 段落 [0008] ~ [0011] (ファミリーなし)	1, 3-6, 13, 15-19, 21-23, 25 2, 14, 24 7-12, 20
X Y A	WO 2011/030926 A1 (株式会社 i M o t t) 2011.03.17, 段落 [0019] & US 2012/0189823 A1, [0068] & JP 5663793 B2 & EP 2476775 A1 & CN 102498235 A	1, 3-6, 19, 22, 23, 25 2, 24 7-18, 20, 21

☑ 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

3 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X Y A	JP 2012-188698 A (株式会社 i M o t t) 2012.10.04, 段落 [0013] ~ [0019]、図1 (ファミリーなし)	1, 3-6, 19, 22, 23, 25 2, 24 7-18, 20, 21
Y	JP 2010-007112 A (日立化成工業株式会社) 2010.01.14, 段落 [0012] ~ [0013]、図2 (ファミリーなし)	2, 14, 24
X	JP 3448884 B2 (日本精工株式会社) 2003.09.22, 図10, 11, 13, 14 (ファミリーなし)	22, 23, 25
X	JP 7-251301 A (サン ゴバン/ノートン インダストリアル セラミックス コーポレイション) 1995.10.03, 図7 & US 5667344 A, 図7 & EP 670192 A1 & DE 69503537 C & CA 2142649 A	22, 23, 25
X	JP 2007-118139 A (京セラ株式会社) 2007.05.17, 段落 [0020]、図2 & US 2010/0135737 A1, 図2 & WO 2007/049785 A1 & EP 1953260 A1 & CN 101297061 A	22, 23, 25
X	JP 1-185553 A (キヤノン株式会社) 1989.07.25, 第2図 (ファミリーなし)	22, 23, 25