

(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
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/132790 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/08 (2006.01) B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053104
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 10 日(10.02.2014)
- (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 2013-037449 2013 年 2 月 27 日(27.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目 2 番 4 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 阿部 麻衣子(ABE Maiko). 山本 兼司(YAMAMOTO Kenji).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 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, LT, 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, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HARD FILM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND HARD FILM COATING MEMBER

(54) 発明の名称: 硬質皮膜およびその製造方法ならびに硬質皮膜被覆部材

(57) Abstract: This hard film has the composition (Ti_aAl_bSi_cR_d)O_x (where R represents a rare earth element; a, b, c, and d represent the atomic ratio of Ti, Al, Si, and R, respectively; and x represents the atomic ratio of O); satisfies 0.30 ≤ a ≤ 0.7, 0.30 ≤ b ≤ 0.70, 0 ≤ c ≤ 0.2, 0.005 ≤ d ≤ 0.05, a + b + c + d = 1, and 0.5 ≤ a/b < 1; satisfies the relationship 0.8 ≤ [x/(2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] ≤ 1.2 if R does not contain Ce; satisfies the relationship 0.8 ≤ [x/(2a + 1.5b + 2c + 2d)] ≤ 1.2 if R contains Ce; and has better wear resistance than conventional nitride films or oxide films.

(57) 要約: 本発明の硬質皮膜は、組成式が (Ti_aAl_bSi_cR_d)O_x であり (但し、R は希土類元素を示す。また a、b、c、d は夫々 Ti、Al、Si、R の原子比を示し、x は O の原子比を示す)、かつ、0.30 ≤ a ≤ 0.7、0.30 ≤ b ≤ 0.70、0 ≤ c ≤ 0.2、0.005 ≤ d ≤ 0.05、a + b + c + d = 1、0.5 ≤ a/b < 1、および、R が Ce を含まない場合は下記式 (1) を満たし、R が Ce を含む場合は下記式 (2) を満たし、従来の窒化物膜や酸化物膜よりも耐摩耗性に優れる。0.8 ≤ [x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] ≤ 1.2 … (1) 0.8 ≤ [x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)] ≤ 1.2 … (2)

WO 2014/132790 A1

明 細 書

発明の名称：

硬質皮膜およびその製造方法ならびに硬質皮膜被覆部材

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜およびその製造方法ならびに硬質皮膜被覆部材に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、超硬合金、サーメット、または高速度工具鋼を基材とする切削工具の耐摩耗性向上を目的に、TiN、TiCN、TiAlN等の硬質皮膜を前記基材表面にコーティングすることが行われている。しかし、近年の被削材の高硬度化や切削速度の高速度化に伴い、更に耐摩耗性の高められた皮膜が要求されている。

[0003] ところで、耐摩耗性に優れた硬質皮膜として、酸化物からなる硬質皮膜が挙げられる。本出願人は、例えば特許文献1で、上記TiAlNや従来の酸化物皮膜よりも耐摩耗性に優れた皮膜として、所定の組成比を満たす(Ti, Al, Si)Oを提案している。しかし、高温状況下での化学的安定性がより高く、耐摩耗性により優れた硬質皮膜が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2009-249664号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、従来より硬質皮膜として使用されている窒化物皮膜や酸化物皮膜よりも、更に化学的安定性が高く優れた耐摩耗性を発揮する、酸化物からなる硬質皮膜とその製造方法、ならびに硬質皮膜被覆部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決し得た本発明の硬質皮膜は、基材上に形成されるものであって、

組成式が $(\text{Ti}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ であり（但し、Rは希土類元素を示す。またa、b、c、dは夫々Ti、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す）、かつ、

$$0.30 \leq a \leq 0.7、$$

$$0.30 \leq b \leq 0.70、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05、$$

$$a + b + c + d = 1、$$

$$0.5 \leq a/b < 1、および、$$

RがCeを含まない場合は下記式（1）を満たし、RがCeを含む場合は下記式（2）を満たすところに特徴を有する。

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \cdots (1)$$

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \cdots (2)$$

[0007] また上記課題を解決し得た本発明の別の硬質皮膜は、基材上に形成されるものであって、組成式が $(\text{Ti}_a\text{Cr}_e\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ であり（但し、Rは希土類元素を示す。またa、e、b、c、dは夫々Ti、Cr、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す）、かつ、

$$0.05 \leq a \leq 0.4、$$

$$0.10 \leq e \leq 0.85、$$

$$0 \leq b \leq 0.70、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05、$$

$$a + b + c + d + e = 1、$$

$$b = 0 \text{ の場合は } a/e < 1.0、および、$$

RがCeを含まない場合は下記式（3）を満たし、RがCeを含む場合は下

記式（４）を満たすところに特徴を有する。

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \dots (3)$$

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \dots (4)$$

[0008] 本発明には、基材と、当該基材を被覆する前記硬質皮膜とを備えた点に特徴を有する硬質皮膜被覆部材も含まれる。

[0009] 好ましい実施形態において、前記硬質皮膜被覆部材は、前記基材と前記硬質皮膜の間に、Tiおよび／またはCrを含む窒化物からなる中間層を有する。

[0010] 本発明には、前記硬質皮膜の製造方法も含まれる。該製造方法は、酸素分圧が0.5 Pa以上4 Pa以下の雰囲気中でカソード放電型アークイオンプレーティング法により形成するところに特徴を有する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、従来の窒化物皮膜や酸化物皮膜よりも更に耐摩耗性に優れた、酸化物からなる硬質皮膜を実現できる。該硬質皮膜は、例えばチップ、ドリル、エンドミル等の切削工具や、鍛造加工、プレス成形、押し出し成形等に用いられる金型や打ち抜きパンチ等の塑性加工用治工具の表面に形成されて、これらの耐摩耗性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者らは前記課題を解決するため、窒化物皮膜よりも高温状況下での化学的安定性に優れた、酸化物からなる硬質皮膜に着目し、かつ従来の酸化物皮膜よりも更に耐摩耗性に優れた皮膜を実現すべく鋭意研究を重ねた。その結果、高硬度を容易に達成できて耐摩耗性の向上に有効なTiと、耐酸性の向上および結晶粒の微細化による高硬度化に寄与する希土類元素とを併せて含む酸化物皮膜とし、更には、高硬度を容易に達成できて耐摩耗性の向上に有効なAlや、皮膜の安定性に有効なSi、高硬度を容易に達成でき耐摩耗性の向上に有効なCrを含有させれば、従来の硬質皮膜よりも耐摩耗性

を更に向上できることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明の硬質皮膜において、各元素を選定した理由と各元素の組成範囲の限定理由について説明する。

[0013] 本発明では、まず第1の硬質皮膜として、

組成式が $(\text{Ti}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ であり

(但し、Rは希土類元素を示す。またa、b、c、dは夫々Ti、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す。以下同じ)、かつ、

$$0.30 \leq a \leq 0.7,$$

$$0.30 \leq b \leq 0.70,$$

$$0 \leq c \leq 0.2,$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05,$$

$$a + b + c + d = 1,$$

$$0.5 \leq a/b < 1, \text{ および、}$$

RがCeを含まない場合は下記式(1)を満たし、RがCeを含む場合は下記式(2)を満たすことを特徴とする硬質皮膜を規定する。

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \cdots (1)$$

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \cdots (2)$$

[0014] 酸化物皮膜としてアルミニウム酸化物のみからなる層を低温で形成した場合、非晶質となり高硬度を達成することが難しいが、Tiを含有させることによって、酸化物皮膜中に結晶相が形成され、硬度を高めることができる。この様な効果を得るべくTi量(a)を0.30以上とする。好ましくは0.40以上である。ただし、Ti量が0.7を超えると、結晶構造がTi酸化物(ルチル)に転移し、硬度が低下し易くなる。よってTi量の上限を0.7とする。好ましくは0.60以下である。

[0015] Al量(b)が0.30未満だと高硬度を確保できないため、Al量の下限を0.30とする。好ましくは0.40以上、より好ましくは0.45以上である。一方、Al量が0.70を超えると、非晶質になり高硬度を達成することが難しくなる。よって、Al量の上限は0.70とする。好ましく

は0.60以下、より好ましくは0.55以下である。

[0016] 更にAl量に対してTi量が多いと、TiO₂が多く含まれて硬度が低下しやすくなる。よって、Ti量(a)とAl量(b)の関係は $a/b < 1$ とする。a/bは、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.90以下である。一方、Al量がTi量の2倍を超えると、非晶質になりやすく高硬度を達成することが難しい。よってa/bは0.5以上とする。a/bは、好ましくは0.60以上、より好ましくは0.70以上、更に好ましくは0.80以上である。

[0017] Siは、その酸化物がTi酸化物と比較して形成の自由エネルギーが小さく安定している。よって、より安定な酸化物皮膜を形成するにはSiを含有させることが好ましい。このような観点から、Si量(c)は0.03以上であることが好ましく、より好ましくは0.05以上である。しかしSiが過剰に含まれると、皮膜が非晶質化しやすく高硬度を達成することが困難となる。よって、Si量の上限は0.2とする。Si量は好ましくは0.10以下である。

[0018] また本発明の酸化物皮膜は、R（希土類元素を示す。以下「元素R」ということがある。具体的には、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuよりなる群から選択される1種以上の元素である）を含むことによって、耐酸化性が向上し、かつ結晶粒の微細化により高硬度化を図ることができる。さらに、希土類元素を含有させることによって、Al₂O₃、R₂O₃といった異なる格子定数を持つ結晶が共存し、結晶内に歪みが生じる。その結果、格子欠陥が発生して高硬度化を図ることができる。また、Al₂O₃結晶内の一部のAl原子が希土類元素と置換されることによって、結晶内に歪みが生じて欠陥が発生し、高硬度化を図ることができる。上記Al₂O₃結晶内に歪みを生じさせ易くする観点からは、希土類元素として、イオン半径がAlと大きく異なる元素が好ましい。該元素として具体的には、R₂O₃の構造で安定であってイオン半径が1.0 Å以上であるY、La、Nd、Ho等が挙げられる。

[0019] 前記元素Rの効果を得るため、元素Rの含有量(d) (希土類元素が1種の場合は単独量であり複数の場合は合計量をいう。以下同じ) を0.005以上とする。好ましくは0.010以上である。しかし元素Rの含有量が0.05を超えても、その効果が飽和するのみならず、皮膜の結晶粒が微細になりすぎて非晶質化し、皮膜の硬度が低下しやすくなる。よって、元素Rの含有量は0.05以下とする。好ましくは0.03以下である。

[0020] 金属元素(Ti、Al、Si、R)と酸素の比率は、酸化物皮膜を構成する金属元素の種類と比率により変化する。理論的に、Tiは TiO_2 、Alは Al_2O_3 、Siは SiO_2 、元素Rは一般的に R_2O_3 を形成する(尚、元素RがCeの場合は CeO_2 が安定である)。よって、上記 $(Ti^a Al^b Si^c R^d) O_x$ からなる酸化物皮膜の場合、上記量論酸化物を形成した場合であって元素RがCeを含まない場合は、 $x = 2a + 1.5b + 2c + 1.5d$ で表される。また、上記量論酸化物を形成した場合であって元素RがCeを含む場合(元素RがCeのみの場合に加え、元素RがCeおよびCe以外の希土類元素からなる場合もこの場合に含まれる)、 $x = 2a + 1.5b + 2c + 2d$ で表される(以下、前記「 $2a + 1.5b + 2c + 1.5d$ 」と前記「 $2a + 1.5b + 2c + 2d$ 」を量論酸化物の構成酸素量ということがある。))。

[0021] $x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)$ または $x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)$ (以下、これらを「比率Q」と総称することがある)の値は、理論的には1であるが、実際には成膜条件等により変動する。成膜条件により酸化物皮膜中の酸素量が少なくなり、金属リッチになると、硬度が低下する傾向にある。よって本発明では、xの値が、量論酸化物の構成酸素量の0.8倍以上、即ち、比率Qが0.8以上となるようにする。前記比率Qは、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.95以上である。一方、xの値は、基本的に量論酸化物の構成酸素量を超えることはないが、測定誤差などを勘案して、前記比率Qは1.2を上限とする。前記比率Qは、好ましくは1.10以下、より好ましくは1.05以下である。

[0022] 本発明では更に、第2の硬質皮膜として、

組成式が $(\text{Ti}_a\text{Cr}_e\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ であり

(但し、Rは希土類元素を示す。またa、e、b、c、dは夫々Ti、Cr、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す。以下同じ)、かつ、

$$0.05 \leq a \leq 0.4、$$

$$0.10 \leq e \leq 0.85、$$

$$0 \leq b \leq 0.70、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05、$$

$$a + b + c + d + e = 1、$$

$$b = 0 \text{ の場合は } a/e < 1.0、\text{ および、}$$

RがCeを含まない場合は下記式(3)を満たし、RがCeを含む場合は下記式(4)を満たすことを特徴とする硬質皮膜を規定する。

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \dots (3)$$

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \dots (4)$$

[0023] 前記第1の硬質皮膜に更にCrが含まれることにより、皮膜中にCr-O結合が形成されて一層の高硬度化を図ることができる。このような効果を十分発揮させるには、Cr量(e)を0.10以上とする必要がある。Cr量は、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.20以上、更に好ましくは0.25以上、より更に好ましくは0.30以上である。Cr酸化物はそれ自身耐摩耗性に優れることから、Crの割合を多くしてもよいが、Cr量が過剰になると、AlやTiの割合が相対的に小さくなり、硬度が低下しやすくなる。よって、Cr量の上限は0.85とする。好ましくは0.70以下、より好ましくは0.65以下である。

[0024] 第2の硬質皮膜の場合、Al量(b)は、高硬度を維持するため、好まし

くは0.1以上含有させてもよい。Al量は、より好ましくは0.20以上、更に好ましくは0.30以上である。一方、Al量が0.70を超えると非晶質になり、高硬度を達成することが難しくなる。よって、Al量の上限は0.70とする。Al量は、好ましくは0.60以下、より好ましくは0.50以下である。

[0025] 更にTiを含有させることで、Cr単独の酸化物やCrとAlの酸化物よりも高硬度化を図ることができる。よってTi量(a)を0.05以上とする。好ましくは0.10以上、より好ましくは0.15以上である。しかし、Tiが過剰に含まれると、第1の硬質皮膜の場合と同様に、皮膜の硬度が却って低下することから、Ti量の上限を0.4とする。Ti量は、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下である。

[0026] 更に、Alが含まれない場合、Cr量に対してTi量が多いと硬度が低下しやすくなる。よってAlが含まれない場合(b=0の場合)、Ti量(a)とCr量(e)の関係は $a/e < 1.0$ とする。a/eは、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下である。尚、第2の硬質皮膜では、Ti量(a)とAl量(b)の関係(a/b)は規定しない。

[0027] Siは、その酸化物がTi酸化物と比較して形成の自由エネルギーが小さく安定している。よって、より安定な酸化物皮膜を形成するにはSiを含有させることが好ましい。このような観点から、Si量(c)は0.03以上であることが好ましく、より好ましくは0.05以上である。しかしSiが過剰に含まれると、皮膜が非晶質化しやすく高硬度を達成することが困難となるため、Si量の上限は0.2とする。好ましくは0.10以下である。

[0028] また第2の硬質皮膜も、元素R(希土類元素、具体的には、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuよりなる群から選択される1種以上の元素である)を含むことによって、耐酸化性が向上し、かつ結晶粒の微細化により高硬度化を図ることができる。さらに、希土類元素を含有させることによって、 Al_2O_3 、 R_2O_3 、 Cr_2O_3 といった異なる格子定数を持つ結晶が共存し、

結晶内に歪みが生じる。その結果、格子欠陥が発生して高硬度化を図ることができる。また、 Al_2O_3 結晶内の一部のAl原子が希土類元素と置換されることによって、結晶内に歪みが生じて欠陥が発生し、高硬度化を図ることができる。上記 Al_2O_3 結晶内に歪みを生じさせ易くする観点からは、希土類元素として、イオン半径がAlと大きく異なる元素が好ましい。該元素として具体的には、 R_2O_3 の構造で安定であってイオン半径が $1.0 \text{ \AA}$ 以上であるY, La, Nd, Ho等が挙げられる。

[0029] 前記元素Rの効果を得るため、元素Rの含有量(d) (希土類元素が1種の場合は単独量であり複数の場合は合計量をいう。以下同じ)を0.005以上とする。好ましくは0.010以上である。しかし元素Rの含有量が0.05を超えても、その効果が飽和するのみならず、皮膜の結晶粒が微細になりすぎて非晶質化し、皮膜の硬度が低下しやすくなる。よって、元素Rの含有量は0.05以下とする。好ましくは0.03以下である。

[0030] 第2の硬質皮膜においても、金属元素(Ti、Cr、Al、Si、R)と酸素の比率は、皮膜を構成する金属元素の種類と比率により変化する。理論的に、Tiは TiO_2 、Crは Cr_2O_3 、Alは Al_2O_3 、Siは SiO_2 、元素Rは一般的に R_2O_3 を形成する(尚、元素RがCeの場合は CeO_2 が安定である)。よって、上記 $(Ti_aCr_eAl_bSi_cR_d)O_x$ からなる酸化物皮膜の場合、上記量論酸化物を形成した場合であって元素RがCeを含まない場合、 $x = 2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d$ で表される。また、上記量論酸化物を形成した場合であって元素RがCeを含む場合(元素RがCeのみの場合に加え、元素RがCeおよびCe以外の希土類元素からなる場合もこの場合に含まれる)、 $x = 2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d$ で表される(以下、前記「 $2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d$ 」と前記「 $2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d$ 」を量論酸化物の構成酸素量ということがある。)

[0031] $x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d)$ または $x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d)$ (以下、これらを「比率R」と総称する

ことがある)の値は、理論的には1であるが、実際には成膜条件等により変動する。成膜条件により酸化物皮膜中の酸素量が少なくなり、金属リッチになると、硬度が低下する傾向にある。よって本発明では、 x の値が、量論酸化物の構成酸素量の0.8倍以上、即ち、比率 R が0.8以上となるようにする。前記比率 R は、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.95以上である。一方、 x の値は、基本的に量論酸化物の構成酸素量を超えることはないが、測定誤差などを勘案して、前記比率 R は1.2を上限とする。前記比率 R は、好ましくは1.10以下、より好ましくは1.05以下である。

[0032] 本発明の硬質皮膜としては、第1の硬質皮膜または第2の硬質皮膜を単層として形成する他、これらを2以上積層させたもの(以下、これらを「本発明の硬質皮膜」または単に「硬質皮膜」ということがある)が挙げられる。

[0033] 本発明の硬質皮膜は、単層の場合であっても上記複数層の場合であってもトータルとしての膜厚は、0.05 μm 以上であることが好ましく、また20 μm 以下であることが好ましい。0.05 μm 未満だと、膜厚が薄すぎて優れた耐摩耗性が十分に発揮され難い。膜厚は、より好ましくは0.10 μm 以上、更に好ましくは1.0 μm 以上、より更に好ましくは3.0 μm 以上である。一方、上記膜厚が20 μm を超えると、切削中に膜の欠損や剥離が発生するため好ましくない。

[0034] 本発明は、基材と、当該基材を被覆する本発明の硬質皮膜とを少なくとも備えた点に特徴がある硬質皮膜被覆部材も含む。本発明の硬質皮膜は、硬質皮膜被覆部材の最表面の少なくとも一部を構成するものである。

[0035] 前記硬質皮膜被覆部材としては、チップ、ドリル、エンドミル等の切削工具や、鍛造加工、プレス成形、押し出し成形、せん断などの各種金型や、打ち抜きパンチ等の塑性加工用治工具等が挙げられる。更に特には、連続切削に使用されるインサートや断続切削に使用されるエンドミル、フライスチップあるいはドリル等の切削工具に用いた場合にその効果が存分に発揮される。特に、連続切削に使用されるインサートに適している。また本発明は、ダ

イカスト金型などの熔融金属と接触する部材にも適用でき、本発明の硬質皮膜は、該部材の表面に形成される耐摩耗性皮膜や耐溶融性皮膜として有用である。

[0036] 前記硬質皮膜被覆部材は、前記基材と前記硬質皮膜との間に配された、Tiおよび／またはCrを含む窒化物からなる中間層を更に備えていてもよい。上記第1の硬質皮膜や第2の硬質皮膜は、非常に安定な化合物であり、基材との反応性が低いことから密着性に劣る傾向がある。よって、上記の通り、基材と硬質皮膜の間に上記中間層を形成して、硬質皮膜の基材に対する密着性を向上させ、耐摩耗性を長期にわたり発揮させることが好ましい。上記Tiおよび／またはCrを含む窒化物として、TiN、CrN、TiCrN、TiAlN、TiCrAlN、CrAlN等を用いることができる。中間層として例えば、第1の硬質皮膜にはTiAlN系、第2の硬質皮膜にはTiCr(Al)N系が好適である。

[0037] 前記中間層は、基材側から硬質皮膜側に向けて、窒素が減少し酸素が増大する組成傾斜層を有するものであってもよい。このような組成傾斜層を設けることで、中間層を構成する窒化物と硬質皮膜の界面の急激な組成の変化を抑制し、密着性をより高めることができる。組成傾斜層における組成変化は、連続的でもよく段階的でもよい。また直線的でもよく曲線的でもよい。さらには単調に変化してもよく、増加と減少を繰り返しながら全体として一定方向に変化してもよい。

[0038] 上記中間層の厚みは、0.01 μm 以上であることが好ましく、また5 μm 以下であることが好ましい。0.01 μm 未満だと、膜厚が薄すぎて優れた密着性が十分に発揮され難い。より好ましくは0.10 μm 以上、更に好ましくは1.0 μm 以上である。一方、上記膜厚が5 μm を超えると、切削中に膜の欠損や剥離が発生するため好ましくない。上記中間層の膜厚は、より好ましくは4 μm 以下である。

[0039] 本発明の硬質皮膜は、ターゲットを用い、酸素分圧が0.5 Pa以上4 Pa以下の雰囲気中でカソード放電型アークイオンプレーティング法により形

成することが推奨される。成膜装置として、例えば特許文献1の図1に示された装置を使用することができる。成膜条件として、上述の通り酸素分圧が0.5 Pa以上4 Pa以下の雰囲気とすれば、高速かつ安定した成膜を実現することができる。酸素分圧が0.5 Pa未満の場合、酸素が欠乏した酸化物皮膜（金属リッチな酸化物皮膜）、即ち、前記比率Qまたは比率Rが0.8を下回る酸化物皮膜が形成され、硬度の低いものとなる。酸素分圧は好ましくは1 Pa以上である。一方、酸素分圧が4 Paを超えると、成膜粒子のガスが散乱して成膜速度が遅くなるため、生産性の観点から好ましくない。酸素分圧は好ましくは2 Pa以下とする。

[0040] 硬質皮膜形成時の基材温度は、500℃以上とすれば、結晶質の酸化膜を形成することができるので好ましい。より好ましくは550℃以上である。ただし、基材温度が高すぎると基材が劣化するので、750℃以下とすることが好ましく、より好ましくは700℃以下とする。

[0041] 中間層を形成する場合の、該中間層の形成方法は特に限定されず、例えば、TiターゲットやCrターゲット、TiAlターゲットを用い、窒素雰囲気中にてAIP法やスパッタリング法で、例えばTiN、CrNまたはTiAlN等を形成することができる。

[0042] 前記中間層と硬質皮膜の密着性をより高めるには、中間層の表面を基材温度500℃以上、酸素分圧1 Pa以上の条件で酸化処理してから、前記硬質皮膜を形成することがより好ましい。

実施例

[0043] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0044] [実施例1]

表1に示す組成の酸化物皮膜を、AIP装置を用い、AIP法（カソード放電型アーキオンプレーティング法）で形成し、耐摩耗性の評価を行った

。

[0045] 基材として、超硬合金製の切削試験用チップ（S N M A 1 2 0 4 0 8）をエタノール中にて超音波脱脂洗浄したものを用意した。上記基材を装置に導入し、 5×10^{-3} P a まで排気後、基材を 5 5 0 °C まで加熱してから、A r イオンによるエッチングを実施した。

[0046] それから、まず中間層として約 3 μ m の T i A l N 膜を基材上に形成した。T i A l N 膜の形成は、窒素ガスを 4 P a となるまで導入し、アーク蒸発源に装着した T i A l ターゲット（ターゲット直径：1 0 0 m m）を用い、A l P 法（カソード放電型アークイオンプレーティング法）により、放電電流：1 5 0 A、基材に印加するバイアス電圧：- 3 0 V の条件で行った。

[0047] 次に、上記中間層の表面に、表 1 に示す成分組成の酸化物皮膜（厚さ：約 5 μ m）を、該酸化物皮膜の金属成分組成を有するターゲットを用い、A l P 法（カソード放電型アークイオンプレーティング法）にて、酸素分圧が 1 . 3 P a となるよう酸素を導入し、1 5 0 A の電流値でアーク放電を実施して形成した。酸化物皮膜の形成時には、基材に - 1 0 0 V のバイアス電圧をパルス状（周波数：3 0 k H z、デューティ比：7 5 %）に印加した。比較例として、酸化物皮膜を形成せずに、T i A l N 膜（厚さ：約 5 μ m）のみを形成したサンプルも用意した（表 1 の N o . 1）。

[0048] 上記の様にして得られたサンプルを用い、下記条件で切削試験を行ってフランク摩耗量を測定し、耐摩耗性を評価した。フランク摩耗量が 2 0 0 m m 未満の場合を、耐摩耗性に優れると評価した（尚、上記フランク摩耗量は、好ましくは 1 8 0 m m 以下、より好ましくは 1 6 0 m m 以下である）。これらの測定結果を表 1 に示す。

[0049] [切削試験条件]

被削材：F C D 5 0 0（生材）

速度：3 0 0 m / 分

深さ切込：2 m m

送り：0 . 2 5 m m / 刃

潤滑：ウェット（エマルジョン）

切削時間：6分

評価指標：フランク摩耗量

[0050] [表1]

No.	酸化物皮膜中の金属元素(原子比)					a/b	a/e (Al=0の場合)	酸素量 x	量論酸化物の 構成酸素量	比率Qまたは 比率R	摩耗量 (mm)
	Ti (a)	Cr (e)	Al (b)	Si (c)	R (d)						
1	0.40	0	0.60	0	0	0.67	-	-	-	-	230
2	0.25	0	0.74	0	Y	0.01	0.34	-	1.74	1.63	230
3	0.30	0	0.69	0	Y	0.01	0.43	-	1.69	1.65	200
4	0.40	0	0.59	0	Y	0.01	0.68	-	1.7	1.70	165
5	0.49	0	0.50	0	Y	0.01	0.98	-	1.65	1.75	185
6	0.70	0	0.29	0	Y	0.01	2.41	-	1.78	1.85	210
7	0.45	0	0.50	0.03	La	0.02	0.90	-	1.73	1.74	160
8	0.40	0	0.48	0.10	La	0.02	0.83	-	1.74	1.75	165
9	0.38	0	0.40	0.20	La	0.02	0.95	-	1.7	1.79	185
10	0.30	0	0.38	0.30	Y	0.02	0.79	-	1.8	1.80	200
11	0.45	0	0.50	0.05	0	0	0.90	-	1.78	1.75	205
12	0.45	0	0.50	0.05	Y	0.005	0.91	-	1.74	1.75	180
13	0.43	0	0.51	0.05	Y	0.01	0.84	-	1.75	1.74	155
14	0.43	0	0.51	0.03	Y	0.03	0.84	-	1.75	1.73	140
15	0.43	0	0.49	0.03	Y	0.05	0.88	-	1.72	1.73	145
16	0.43	0	0.45	0.05	Y	0.07	0.96	-	1.7	1.74	205
17	0.43	0	0.51	0.03	Ho	0.03	0.84	-	1.68	1.73	165
18	0.43	0	0.51	0.03	Nd	0.03	0.84	-	1.7	1.73	170
19	0.25	0.05	0.69	0	Y	0.01	-	-	1.66	1.63	210
20	0.25	0.10	0.64	0	Y	0.01	-	-	1.68	1.63	190
21	0.25	0.15	0.59	0	Y	0.01	-	-	1.72	1.63	180
22	0.20	0.50	0.29	0	Y	0.01	-	-	1.62	1.60	170
23	0.10	0.70	0.19	0	Y	0.01	-	-	1.6	1.55	185
24	0.03	0.90	0.06	0	Y	0.01	-	-	1.55	1.52	215
25	0.01	0.20	0.70	0.08	Y	0.01	-	-	1.54	1.55	205
26	0.05	0.55	0.35	0	Y	0.05	-	-	1.55	1.53	190
27	0.10	0.50	0.35	0	Y	0.05	-	-	1.55	1.55	175
28	0.20	0.40	0.35	0	Y	0.05	-	-	1.58	1.60	160
29	0.30	0.30	0.35	0	Y	0.05	-	-	1.6	1.65	165
30	0.40	0.20	0.35	0	Y	0.05	-	-	1.66	1.70	185
31	0.50	0.20	0.25	0	Y	0.05	-	-	1.72	1.75	200
32	0.40	0.35	0	0.20	Y	0.05	-	1.14	1.78	1.80	210
33	0.25	0.70	0	0	Y	0.05	-	0.36	1.6	1.63	190
34	0.15	0.70	0.10	0	Y	0.05	-	-	1.6	1.58	175
35	0.15	0.60	0.20	0	Y	0.05	-	-	1.58	1.58	160
36	0.15	0.30	0.50	0	Y	0.05	-	-	1.55	1.58	155
37	0.15	0.20	0.60	0	Y	0.05	-	-	1.52	1.58	165
38	0.10	0.15	0.70	0	Y	0.05	-	-	1.5	1.55	185
39	0.10	0.15	0.74	0	Y	0.01	-	-	1.56	1.55	205
40	0.15	0.30	0.50	0.03	Y	0.02	-	-	1.55	1.59	155
41	0.15	0.30	0.43	0.10	Y	0.02	-	-	1.6	1.63	165
42	0.15	0.30	0.33	0.20	Y	0.02	-	-	1.64	1.68	170
43	0.40	0.15	0.10	0.30	Y	0.05	-	-	1.88	1.85	215
44	0.15	0.30	0.50	0.05	0	0	-	-	1.54	1.60	200
45	0.15	0.30	0.50	0.05	Y	0.005	-	-	1.58	1.60	165
46	0.15	0.30	0.49	0.05	Y	0.01	-	-	1.6	1.60	135
47	0.15	0.30	0.47	0.05	Y	0.03	-	-	1.7	1.60	110
48	0.15	0.30	0.45	0.05	Y	0.05	-	-	1.58	1.60	140
49	0.15	0.30	0.43	0.05	Y	0.07	-	-	1.55	1.60	205
50	0.15	0.30	0.47	0.05	Ho	0.03	-	-	1.62	1.60	155
51	0.15	0.30	0.47	0.05	Nd	0.03	-	-	1.58	1.60	160

[0051] 表1より次の様に考察できる。No. 4、5、7～9、12～15、17、18、20～23、26～30、33～38、40～42、45～48、50および51は、本発明で規定する組成を満たす酸化物皮膜（硬質皮膜）

を形成した例であり、TiAlN膜と異なり耐摩耗性に優れている。これに対し、上記No. 以外の例は、本発明で規定する組成を満たさない酸化物皮膜を形成した例であり、酸化物皮膜は耐摩耗性に劣っている。

[0052] 詳細には、No. 1は従来の窒化物皮膜であり摩耗量が多い。またNo. 2は、Tiが不足しAlが過剰であり、Ti量とAl量の比率(a/b)が規定範囲を下回っているため、またNo. 3も、Ti量とAl量の比率(a/b)が規定範囲を下回っているため、いずれも摩耗量が多くなった。

[0053] No. 6は、Alが不足し、Ti量とAl量の比率(a/b)が規定範囲を上回っているため、摩耗量が多くなった。

[0054] No. 10およびNo. 43は、Si量が過剰であるため、摩耗量が多くなった。

[0055] No. 11は、元素Rを含んでおらず、特許文献1に開示の(Ti, Al, Si)O皮膜に相当する例である。またNo. 44も元素Rを含んでおらず、いずれも摩耗量が多くなった。一方、No. 16およびNo. 49は、元素Rの含有量が過剰であるため、耐摩耗性に劣る結果となった。

[0056] No. 19はCrが不足し、No. 24はTiが不足しかつCrが過剰であり、No. 25はTiが不足し、またNo. 31はTiが過剰であるため、いずれも耐摩耗性に劣る結果となった。

[0057] No. 32はAlを含まない例であるが、この場合、Ti量とCr量の比率(a/e)が規定の上限を超えているため、摩耗量が多くなった。

[0058] No. 39は、Al量が過剰であるため、耐摩耗性に劣る結果となった。

[0059] [実施例2]

次に、中間層としてTiAlNを形成し、次いでx値の異なる(Ti_{0.45}Al_{0.49}Si_{0.03}Y_{0.03})O_x皮膜($a/b=0.92$) (元素名右下の数値は原子比を示す。以下同じ)、または(Ti_{0.15}Cr_{0.3}Al_{0.47}Si_{0.05}Y_{0.03})O_x皮膜を酸化物皮膜として形成し、比率Qまたは比率Rが耐摩耗性に及ぼす影響を調べた。

[0060] 基材として、超硬合金製の切削試験用チップ(SNMA120408)を

エタノール中にて超音波脱脂洗浄したものを用意した。上記基材を装置に導入し、 5×10^{-3} Paまで排気後、基材を 550°C まで加熱してから、 Ar イオンによるエッチングを実施した。

[0061] それから、まず実施例1の場合と同様に、中間層として約 $3\mu\text{m}$ の TiAlN 膜を基材上に形成した。次いで上記中間層の表面に、酸化物皮膜として、約 $5\mu\text{m}$ の $(\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.49}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.03})\text{Ox}$ 皮膜を、 $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.49}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.03}$ の組成を有するターゲットを用いて、または、約 $5\mu\text{m}$ の $(\text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.3}\text{Al}_{0.47}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.03})\text{Ox}$ 皮膜を、 $\text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.3}\text{Al}_{0.47}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.03}$ の組成を有するターゲットを用いて、それぞれ AIP 法にて、酸素分圧を $0.2 \sim 4$ Paの範囲で変化させ、 150A の電流値でアーク放電を実施して形成した。尚、酸化物皮膜の形成時には、基材に -100V のバイアス電圧をパルス状（周波数： 30kHz 、デューティー比： 75% ）に印加した。

[0062] 上記超硬合金製の切削試験用チップ上に成膜したサンプルを用いて、実施例1と同様に耐摩耗性を評価した。これらの測定結果を表2に示す。

[0063]

[表2]

No.	酸化物皮膜中の金属元素(原子比)					酸素分圧 Pa	酸素量 x	量論酸化物の 構成酸素量	比率Qまたは 比率R	摩耗量 (mm)
	Ti	Cr	Al	Si	R (d)					
1	0.45	0	0.49	0.03	Y	0.03	0.5	1.74	0.29	310
2	0.45	0	0.49	0.03	Y	0.03	1	1.74	0.57	280
3	0.45	0	0.49	0.03	Y	0.03	1.39	1.74	0.80	180
4	0.45	0	0.49	0.03	Y	0.03	1.75	1.74	1.01	140
5	0.45	0	0.49	0.03	Y	0.03	1.72	1.74	0.99	150
6	0.15	0.3	0.47	0.05	Y	0.03	0.55	1.6	0.34	290
7	0.15	0.3	0.47	0.05	Y	0.03	0.96	1.6	0.60	260
8	0.15	0.3	0.47	0.05	Y	0.03	1.35	1.6	0.84	170
9	0.15	0.3	0.47	0.05	Y	0.03	1.6	1.6	1.00	110
10	0.15	0.3	0.47	0.05	Y	0.03	1.55	1.6	0.97	135

[0064] 表2より次の様に考察できる。即ち、No. 3～5およびNo. 8～10は、比率Qまたは比率Rが本発明で規定する範囲内にあり、摩耗量が少なく耐摩耗性に優れている。これに対し、No. 1、2、6および7は、比率Q

または比率Rが本発明で規定する下限値に満たないもの、即ち、金属リッチな酸化物皮膜となっており、耐摩耗性に劣っていることがわかる。

[0065] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年2月27日出願の日本特許出願（特願2013-037449）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明は、チップ、ドリル、エンドミル等の切削工具や、鍛造加工、プレス成形、押し出し成形等に用いられる金型や打ち抜きパンチ等の塑性加工用治工具の耐摩耗性を向上させることができる。

請求の範囲

[請求項1]

基材上に形成される硬質皮膜であって、
組成式が $(Ti_a Al_b Si_c R_d) O_x$ であり（但し、Rは希土類元素を示す。またa、b、c、dは夫々Ti、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す）、かつ、
 $0.30 \leq a \leq 0.7$ 、
 $0.30 \leq b \leq 0.70$ 、
 $0 \leq c \leq 0.2$ 、
 $0.005 \leq d \leq 0.05$ 、
 $a + b + c + d = 1$ 、
 $0.5 \leq a/b < 1$ 、および、
RがCeを含まない場合は下記式（1）を満たし、RがCeを含む場合は下記式（2）を満たすことを特徴とする硬質皮膜。
 $0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \dots$
（1）
 $0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \dots$ （2）
）

[請求項2]

基材上に形成される硬質皮膜であって、
組成式が $(Ti_a Cr_e Al_b Si_c R_d) O_x$ であり（但し、Rは希土類元素を示す。またa、e、b、c、dは夫々Ti、Cr、Al、Si、Rの原子比を示し、xはOの原子比を示す）、かつ、
 $0.05 \leq a \leq 0.4$ 、
 $0.10 \leq e \leq 0.85$ 、
 $0 \leq b \leq 0.70$ 、
 $0 \leq c \leq 0.2$ 、
 $0.005 \leq d \leq 0.05$ 、
 $a + b + c + d + e = 1$ 、
 $b = 0$ の場合は $a/e < 1.0$ 、および、

RがCeを含まない場合は下記式(3)を満たし、RがCeを含む場合は下記式(4)を満たすことを特徴とする硬質皮膜。

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2 \quad \dots (3)$$

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5e + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2 \quad \dots (4)$$

[請求項3] 基材と、当該基材を被覆する請求項1及び2に記載の硬質皮膜の少なくとも一方を備えていることを特徴とする硬質皮膜被覆部材。

[請求項4] 前記基材と前記硬質皮膜の間に、Ti及びCrの少なくとも一方を含む窒化物からなる中間層を有する請求項3に記載の硬質皮膜被覆部材。

[請求項5] 請求項1または2に記載の硬質皮膜の製造方法であって、酸素分圧が0.5Pa以上4Pa以下の雰囲気中でカソード放電型アーキオンプレーティング法により形成することを特徴とする硬質皮膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/08(2006.01)i, B23B27/14(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)

C23C14/00-14/58, B23B27/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2009-249664 A (Kobe Steel, Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text & US 2010/0215975 A1 & EP 2107134 A1	1-5
Y	JP 2003-236705 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 26 August 2003 (26.08.2003), paragraphs [0010], [0011], [0018] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-001154 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), paragraphs [0007], [0011], [0013] (Family: none)	1-5

☒ 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
20 March, 2014 (20.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053104

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 2006-150530 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0019] to [0035] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/08(2006.01)i, B23B27/14(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. C23C14/00-14/58, B23B27/14

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2009-249664 A（株式会社神戸製鋼所）2009.10.29, 全文 & US 2010/0215975 A1 & EP 2107134 A1	1-5
Y	JP 2003-236705 A（東芝タンガロイ株式会社）2003.08.26, 段落【0010】、【0011】、【0018】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2004-001154 A（日立ツール株式会社）2004.01.08, 段落【0007】、【0011】、【0013】（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

20.03.2014

国際調査報告の発送日

01.04.2014

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）

伊藤 光貴

4 G

4489

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-150530 A (住友電気工業株式会社) 2006.06.15, 段落【0019】～【0035】 (ファミリーなし)	1-5