(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
2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/105348 A1

(51) 国際特許分類:
B23B 27/14 (2006.01) *B23B 51/00* (2006.01)
B23B 27/20 (2006.01) *B23C 5/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/080582

(22) 国際出願日: 2012 年 11 月 27 日(27.11.2012)

(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 2012-002149 2012 年 1 月 10 日(10.01.2012) JP

(71) 出願人: 住友電工ハードメタル株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 目黒　貴一 (MEGURO, Kiichi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号　住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号　中之島セントラルタワー Osaka (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, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/105348 A1

(54) **Title**: DIAMOND-COATED TOOL

(54) 発明の名称 : ダイヤモンド被覆工具

(57) **Abstract**: This diamond-coated tool is characterized by comprising a base and a diamond layer that covers the surface of the base, and is also characterized in that the diamond layer contains diamond, from 1.0×10^{18} atoms/cm^3 to 1.0×10^{22} atoms/cm^3 of boron, and from 1.0×10^{17} atoms/cm^3 to 1.0×10^{21} atoms/cm^3 of nitrogen.

(57) 要約:　本発明のダイヤモンド被覆工具は、基材と、該基材の表面を被覆したダイヤモンド層とを含み、該ダイヤモンド層は、ダイヤモンドと１．０×１０^{18}～１．０×１０^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}のホウ素と１．０×１０^{17}～１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素とを含むことを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： ダイヤモンド被覆工具

技術分野

[0001] 本発明は、基材の表面をダイヤモンド層で被覆したダイヤモンド被覆工具に関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンドは現存する物質中最高の硬度を持ち、古くから天然ダイヤモンドや、超高圧ダイヤモンド焼結体等により、切削、研削、耐磨等の工具用途への応用が図られてきた。１９８０年代に化学気相成長（ＣＶＤ）法による、ダイヤモンド薄膜製造技術が確立されてからは、比較的高い形状自由度を獲得し、ドリル、エンドミル等、複雑な曲面を持つ切削工具や、絞りダイス等の耐磨工具への応用展開を目指して技術開発が進んできた。近年では、航空機産業で需要が増加している繊維強化プラスチック（ＦＲＰ：Fiber Reinforced Plastics）や、Ａｌ、Ｔｉ等加工時に溶着しやすい金属とＦＲＰとの複合構造材料、および、非金属、ガラス、セラミックス等の難削材加工用でその需要が拡大している。

[0003] 上記の難削材や耐磨用途に多結晶ダイヤモンド被覆工具を適用すれば、従来から存在するノンコート超硬工具、あるいはセラミック被覆工具等よりも飛躍的に寿命が向上することが分かっている。しかし、被覆層がダイヤモンドであっても加工対象や加工方法によっては、加工時に摩耗や欠損が進展する場合がある。

[0004] この問題を解決するためにいくつかの提案がなされており、たとえば特開２００６－１５０５７２号公報（特許文献１）では、ダイヤモンド層中にホウ素をドーピングすることにより、ダイヤモンド層表面にホウ素酸化物を形成し、耐酸化性を向上させている。また特開２００９－２８０４２１号公報（特許文献２）では、同様にホウ素をドーピングすることによりダイヤモンド層の破壊強度を向上させ、微小チッピングを防止した例が開示されている

。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００６－１５０５７２号公報

特許文献2：特開２００９－２８０４２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者は、特許文献１や２に記載のような従来の方法によりダイヤモンド層中にホウ素を添加した場合、耐酸化性や破壊強度は向上するものの、その一方で、ダイヤモンド層と基材との密着性がホウ素非添加の場合よりも劣る場合が多いことを見出した。

[0007] そして、この原因を詳細に調査したところ、ダイヤモンド層にホウ素を添加した場合、ダイヤモンドの多結晶の結晶格子定数、熱膨張率、結晶粒径、または配向性が、非添加の場合に比べて著しく変化し、その結果ダイヤモンド層中の残留応力が増大するためであることが分かった。

[0008] そこで、ダイヤモンド層と基材との密着性を改善するために、ダイヤモンド層の成長条件を操作したところ、ある条件を採用すれば残留応力をホウ素非添加の場合に近づけられることが分かった。しかしながら、このような条件を採用すると、ダイヤモンド層の結晶性、即ち耐摩耗性を極端に悪化させたり、あるいは工業的に実用的なダイヤモンド層の成長速度が得られないなど、多くの制約があることが判明した。

[0009] 本発明は、このような状況に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、ダイヤモンド被覆工具においてダイヤモンド層にホウ素を添加した場合でも、ホウ素非添加のダイヤモンド層と同等以上の基材との密着性や生産性を確保しつつ、ホウ素添加ダイヤモンド層の特性を享受できるダイヤモンド被覆工具を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、ダイヤモンド層と基材との密着性を決定づける、ダイヤモンド層成長後の残留応力を調査したところ、ダイヤモンド層の残留応力が一定値を超えた場合に、基材からダイヤモンド層が剥離することを確認した。特に、本発明で目的とするダイヤモンド被覆工具において、基材として超硬合金を用いた場合、ダイヤモンド層成長後にはダイヤモンド層中に圧縮応力が残留し、基材である超硬合金中には引張応力が残留することが分かった。そして、ダイヤモンド層中にホウ素を添加すること以外のダイヤモンド層の成長条件を、ホウ素非添加の場合と等しくすると、ホウ素を添加したダイヤモンド層は、ホウ素非添加のダイヤモンド層に比べてダイヤモンド層中の残留圧縮応力が増大する。この結果、ダイヤモンド層の成長直後、あるいは加工時においてダイヤモンド層が剥離しやすくなることが分かった。

[0011] 一方、ダイヤモンド層中にホウ素を添加するには、ダイヤモンド層成長時にホウ素を含むガスを添加する必要があるが、気相中のホウ素の影響によりダイヤモンドの結晶性が変化し、これが残留応力を増大させる場合があることも分かった。

[0012] 本発明者は、上記のような知見に基づき更なる検討を重ねることによって、ホウ素とともに窒素を添加するとホウ素添加時の残留応力を低減させることができるとの知見を得、この知見に基づき更なる検討を重ねることにより、本発明を完成させたものである。

[0013] すなわち、本発明のダイヤモンド被覆工具は、基材と、該基材の表面を被覆したダイヤモンド層とを含み、該ダイヤモンド層は、ダイヤモンドと１．０×１０^{18}～１．０×１０^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}のホウ素と１．０×１０^{17}～１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素とを含むことを特徴とする。

[0014] ここで、上記ダイヤモンド層は、その表面における残留圧縮応力がＸ線応力測定において５００～２５００ＭＰａであることが好ましく、その表面におけるダイヤモンド粒子の最大粒径が０．０５～３μｍであることが好ましい。

[0015] また、上記ダイヤモンド層は、３．０×１０^{19}～３．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ

／ｃｍ^{3}のホウ素を含むことが好ましく、また１．０×１０^{18}～１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含むことが好ましい。

[0016] また、上記ダイヤモンド層は、その表面における残留圧縮応力がＸ線応力測定において８００～２０００ＭＰａであることが好ましく、上記基材は、超硬合金からなることが好ましい。

[0017] また、上記基材は、その表面の算術平均粗さＲａが０．１～１０μｍであり、かつ、粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍが１～１００μｍであることが好ましく、上記ダイヤモンド層は、その膜厚が０．１～３０μｍであることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明のダイヤモンド被覆工具は、上記のような構成を有することにより、ダイヤモンド層にホウ素を添加した場合でも十分な密着性と生産性を確保しつつ、かつ、ホウ素添加による耐酸化性や耐欠損性の改善により、工具寿命を向上することができるという優れた効果を示す。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

＜ダイヤモンド被覆工具＞

本発明のダイヤモンド被覆工具は、基材と、該基材の表面を被覆したダイヤモンド層とを含む。これらの構成を有する限り、他の任意の構成を含んでいても差し支えない。なお、本発明において該基材の表面は、ダイヤモンド層により被覆されるものであるが、その表面の全面がダイヤモンド層で被覆される場合のみに限られるものではなく、その表面の一部がダイヤモンド層により被覆されていない場合も含まれる。

[0020] 本発明のダイヤモンド被覆工具は、たとえば、刃先交換型切削チップ、バイト、カッタ、ドリル、エンドミル等の切削工具、および、ダイス、曲げダイ、絞りダイス、ボンディングツール等の耐磨工具として有用に用いることができる。

[0021] ＜ダイヤモンド層＞

本発明のダイヤモンド層は、ダイヤモンドと１．０×１０^{18}～１．０×１０^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}（１．０×１０^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上１．０×１０^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下、本願において数値をこのような範囲で示す場合は下限値および上限値を範囲内に含むものとする）のホウ素と１．０×１０^{17}～１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素とを含むことを特徴とする。

[0022] ここで、本発明でいうホウ素および窒素は、それぞれ同位体を全て含み、したがって上記のようなホウ素の含有量および窒素の含有量は、それぞれの同位体を全て含んだ値とする。このように、本発明のダイヤモンド層は、ホウ素と共に窒素を特定量含有することにより、その残留応力を一定範囲以内に抑制し、以ってホウ素添加による上記のような問題点を解決したものである。窒素の添加によりなぜこのような好適な効果が示されるのか、その詳細なメカニズムは不明ながら、ホウ素添加によるダイヤモンドの結晶性の変化（配向性、格子定数、熱膨張係数）を窒素添加により打ち消すためではないかと推測される。

[0023] なお、本発明のダイヤモンド層は、上記の構成を有し本発明の効果を奏する限り、他の任意の成分を含んでいても差し支えない。

[0024] 本発明のダイヤモンド層において、ホウ素の含有量（密度）が１．０×１０^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満になると、十分な耐酸化性が示されなくなる。一方、ホウ素の含有量が１．０×１０^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}を超えると、ダイヤモンドの結晶性が劣化し耐摩耗性が低下する。より好ましいホウ素含有量は、３．０×１０^{19}～３．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}である。

[0025] また、本発明のダイヤモンド層において、窒素の含有量（密度）が１．０×１０^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満になると、ダイヤモンド層の残留圧縮応力が高まり基材との十分な密着性が得られなくなる。一方、窒素の含有量が１．０×１０^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}を超えると、ダイヤモンドの結晶性が劣化し耐摩耗性が低下する。より好ましい窒素含有量は、１．０×１０^{18}～１．０×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}である。

[0026] 本発明のダイヤモンド層を構成するダイヤモンドは、多結晶の形態をとり

、上記ホウ素および窒素は各結晶内において炭素に置換して含有されるものと考えられる。しかし、ダイヤモンドの結晶粒界においてこれらのホウ素および窒素が含まれていてもよいし、結晶格子を置換せず結晶内に存在していても差し支えない。すなわち、本発明におけるホウ素含有量（ホウ素密度）および窒素含有量（窒素密度）は、このようにホウ素および窒素の含有形態に係らず、ダイヤモンド層全体に対するものとする。

[0027] なお、このようなホウ素含有量（密度）および窒素含有量（密度）は、公知の任意の測定方法により測定することができるが、特に二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）を用いれば簡便にその密度を測定することができるため好ましい。当該密度の測定に際し、ダイヤモンド層に対する測定点は特に限定されるものではなく、たとえばダイヤモンド層の断面における任意の厚さ地点としても良いし、ダイヤモンド層表面の任意の地点としても良く、いずれか一の測定点において上記範囲のホウ素含有量および窒素含有量が測定されれば本発明の上記効果は達成される。

[0028] そして本発明のダイヤモンド層は、その表面における残留圧縮応力がＸ線応力測定において５００～２５００ＭＰａ（５００ＭＰａ以上２５００ＭＰａ以下）であることが好ましい。ダイヤモンド層が上記のようにホウ素および窒素を特定量含有することにより、その表面の残留圧縮応力をこのような範囲に制御することが可能となる。これによりホウ素非添加のダイヤモンド被覆工具と比べて、耐酸化性や破壊強度を向上させつつ、基材との密着性をより確実に維持することができる。

[0029] 上記残留圧縮応力が５００ＭＰａ未満の場合、ダイヤモンド層の靭性が低下し、加工時においてチッピングが生じやすくなる。また上記残留圧縮応力が２５００ＭＰａを超えると、ダイヤモンド層が剥離しやすくなる傾向を示す。より好ましい残留圧縮応力は８００～２０００ＭＰａである。

[0030] なお、上記の残留圧縮応力は、Ｘ線応力測定により求めることができる。その計算方法は、公知の任意の方法で計算すればよいが、本発明においては基材として超硬合金（ＷＣ）を用いた場合、超硬合金とダイヤモンドとの回

折線を区別するために、ダイヤモンドの（３１１）回折線を用いたｓｉｎ$^2\psi$法（並傾法）により求めることが好ましい。残留圧縮応力の測定に際し、ダイヤモンド層の表面のいずれか一点の測定点において、その残留圧縮応力が上記範囲内に入れば本発明の上記効果は達成される。

[0031] また、本発明のダイヤモンド層は、その表面におけるダイヤモンド粒子の最大粒径が０．０５～３μｍであることが好ましい。ダイヤモンド粒子の最大粒径をこの範囲とすることにより、上記の本発明の効果が好適に奏される。その最大粒径が０．０５μｍ未満の場合、ダイヤモンド層の耐摩耗性が低下し工具寿命が低下する場合があり、３μｍを超えるとダイヤモンド層の耐チッピング性が悪化する場合がある。より好ましい最大粒径は、０．２～１．５μｍである。

[0032] なお、本発明におけるダイヤモンド粒子の最大粒径とは、ダイヤモンド層の最表面に存在するダイヤモンド粒子の、その表面と平行な方向の最大径寸法をいう。このような最大径寸法は、たとえば走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、光学顕微鏡等の任意の顕微鏡で測定することができる。

[0033] このような本発明のダイヤモンド層は、その膜厚が０．１～３０μｍであることが好ましい。その膜厚をこの範囲とすることにより、耐摩耗性と耐欠損性とを両立したダイヤモンド被覆工具とすることができる。その膜厚が０．１μｍ未満の場合、ダイヤモンド層の強度が低くなり、切削加工時にチッピングが発生しやすくなる場合があり、３０μｍを超えるとダイヤモンド層が剥離する場合がある。より好ましい膜厚は、１～２０μｍである。

[0034] ＜基材＞

本発明のダイヤモンド被覆工具の基材としては、このような工具の基材として知られる従来公知のものを特に限定なく使用することができる。たとえば、超硬合金（たとえばＷＣ基超硬合金、ＷＣの他、Ｃｏを含み、あるいはさらにＴｉ、Ｔａ、Ｎｂ等の炭窒化物等を添加したものも含む）、サーメット（ＴｉＣ、ＴｉＮ、ＴｉＣＮ等を主成分とするもの）、高速度鋼、工具鋼、セラミックス（炭化チタン、炭化硅素、窒化硅素、窒化アルミニウム、酸

化アルミニウム、およびこれらの混合体など）、立方晶型窒化硼素焼結体、ダイヤモンド焼結体等をこのような基材の例として挙げることができる。

[0035] 本発明の基材としては、このような従来公知の基材の中でも特に超硬合金を用いることが好ましい。すなわち、本発明の基材は、超硬合金からなるものとすることが好適である。これにより、ダイヤモンド層の表面の残留圧縮応力を好適に上記範囲のものに制御することができるためである。

[0036] そして、本発明の基材は、その表面の算術平均粗さＲａが０．１～１０μｍであり、かつ、粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍが１～１００μｍであることが好ましい。ここで、上記「表面」とは、ダイヤモンド層で被覆される表面をいい、ダイヤモンド層との界面となる部分をいう。また、算術平均粗さＲａおよび粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍは、ともにＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２００１（ＩＳＯ４２８７）に規定されている。

[0037] 本発明の基材の表面の算術平均粗さＲａおよび粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍを上記の数値範囲とすることにより、基材とダイヤモンド層との密着性をより強固に維持することができ、結果的に長寿命の工具となる。

[0038] 上記算術平均粗さＲａが０．１μｍ未満の場合、所謂「アンカー効果」を得ることができず、ダイヤモンド層の剥離が促進される場合があり、１０μｍを超えるとダイヤモンド層の表面粗度が悪化し、切削工具として用いた場合に切り屑排出性が悪化する場合がある。より好ましい算術平均粗さＲａは、０．３～５μｍである。

[0039] 一方、粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍが上記範囲を外れると、いずれも所謂アンカー効果を得ることができず、ダイヤモンド層の剥離が促進される場合がある。より好ましい粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍは、２～５０μｍである。

[0040] ここで、上記の算術平均粗さＲａおよび粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍを測定する方法としては、ＪＩＳ　Ｂ　０６５１：２００１（ＩＳＯ３２７４）に準拠したパラメーター解析ができる装置を使用すればよい。たとえば、触針式、および光学（レーザー、干渉等）式の測定装置が市販されているが

、中でもレーザー顕微鏡は空間分解能が高い上に、数値解析が容易なため、本発明の上記数値（基材の表面粗さ）を測定するのに適している。なお、本明細書におけるＲａおよびＲＳｍは、レーザー波長４０８ｎｍ、水平方向の空間分解能１２０ｎｍ、高さ分解能１０ｎｍのレーザー顕微鏡を用いて測定して得られた数値である。

[0041] ＜製造方法＞

本発明のダイヤモンド被覆工具の製造方法は、特に限定されるものではないが、たとえば基材上にダイヤモンド層を化学気相成長法により形成することにより製造することができる。

[0042] 具体的には、ダイヤモンドを気相成長させる際に、気相中にホウ素を有する気体および窒素を有する気体を導入すればよく、たとえばB_2H_6（ジボラン）、N_2（窒素ガス）、NH_3（アンモニア）等の気体を直接導入したり、$B(CH_3)_3$（トリメチルボロン：ＴＭＢ）の液体を任意のキャリアガスでバブリングすることにより混合ガスとして導入しても良い。このようにして、所定量のホウ素と窒素とを含有したダイヤモンド層で基材表面を被覆した本発明のダイヤモンド被覆工具を製造することができる。

実施例

[0043] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] なお、以下ではダイヤモンド層を熱フィラメントＣＶＤ法により形成しているが、例えばマイクロ波プラズマＣＶＤ法、プラズマジェットＣＶＤ法等の従来公知のＣＶＤ法によりダイヤモンド層を形成してもよい。

[0045] 各実施例および各比較例のダイヤモンド被覆工具の作製にあたり、ダイヤモンド被覆工具の基材として、その材質がＪＩＳ　Ｋ１０種超硬合金（ＷＣ－６％Ｃｏ）であって、形状がＳＰＧＮ０９０３０８（ＪＩＳ　Ｂ　４１２０：１９９８）の刃先交換型チップを用いた。

[0046] そしてまず、基材の粗面化処理として、基材の表面に対し種々のＳｉＣ微粉末（平均粒子径が４～１００μｍ）を用いたサンドブラスト処理を行なっ

た。噴射圧力は０．１５～０．３５ＭＰａ、照射時間は１０～３０秒とした。その後、基材を３０質量％の硝酸に１０分間浸漬し、基材表層のＣｏを除去した。これらの処理を経た基材に対し、光学式のレーザー顕微鏡（製品名：「ＬＥＸＴ　ＯＬＳ３５００」、オリンパス社製）を用いてその表面粗さのパラメータＲａ（算術平均粗さ）およびＲＳｍ（粗さ曲線要素の平均長さ）を測定した（その結果をそれぞれ表１の「基材Ｒａ」の項および「基材ＲＳｍ」の項に記載した）。

[0047] 続いて、基材の表面にダイヤモンド粉末を塗布する、種付け処理を行なった。種付け処理は平均粒径５μｍのダイヤモンド粉末を基材表面に擦りつけた後、基材をエタノール中で洗浄し乾燥させることにより行なった。次に、上記種付け処理が行なわれた基材を公知の熱フィラメントＣＶＤ装置にセットした。実施例１の基材においてはダイヤモンド層の成膜時に、H_2ガス比で３体積％のCH_4ガスに加え、同０．１体積％のN_2ガスおよび０．０５体積％のB_2H_6ガスをＣＶＤ装置内に導入した。圧力はガス流量および圧力調整機構により１．３×10^4Ｐａに維持すると共に、基材ホルダーの冷却機構により基材の温度を８５０℃に調整した。また、フィラメント温度は２０８０℃に設定し、ダイヤモンド層の成膜時間は２０時間とした。

[0048] 実施例１以外の各実施例および各比較例においては、上記ガス混合比、圧力、基材温度、フィラメント温度、成膜時間を適宜変更し、得られるダイヤモンド層の膜厚、粒径、ホウ素密度、窒素密度、残留圧縮応力を調整した。

[0049] このようにして、基材と該基材の表面を被覆したダイヤモンド層とを含む、実施例および比較例のダイヤモンド被覆工具を作製した。作製されたダイヤモンド被覆工具は、θ／２θ法によるＸ線回折により全て多結晶ダイヤモンドが被覆されていることを確認した。実施例１のダイヤモンド被覆工具については、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により、ダイヤモンド層として最大粒径１．３μｍの多結晶ダイヤモンドが基材上に被覆されており、断面観察からその膜厚は１１μｍであることがわかった。ダイヤモンド層表面をＳＩＭＳにより元素分析したところ、ダイヤモンド層には４．５×10^{20}ａｔｏｍ

ｓ／ｃｍ^{3}のホウ素と１．３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素が含まれていることを確認した。ダイヤモンドの（３１１）回折線を用いたｓｉｎ$^2\psi$法により測定されたダイヤモンド層表面の残留圧縮応力は１１００ＭＰａであった。この実施例１と同様にして、実施例２～１３および比較例１～７について得られた結果を表１に示す。表１中、「ダイヤモンド層圧縮応力」とはダイヤモンド層表面の残留圧縮応力を示し、「ダイヤモンド最大粒径」とはダイヤモンド層表面におけるダイヤモンド粒子の最大粒径を示し、「ダイヤモンド層膜厚」とはダイヤモンド層膜厚を示す。

[0050]

[表1]

	ホウ素密度 (atoms/cm^3)	窒素密度 (atoms/cm^3)	ダイヤモンド層 圧縮応力(MPa)	ダイヤモンド 最大粒径(μm)	基材 Ra (μm)	基材 RSm (μm)	ダイヤモンド層 膜厚(μm)
実施例 1	4.5×10^{20}	1.3×10^{19}	1100	1.3	1.9	3.2	11
実施例 2	3.1×10^{19}	1.1×10^{18}	1850	1.4	4.8	45	16
実施例 3	2.8×10^{21}	1.9×10^{19}	830	0.5	0.41	2.1	3.2
実施例 4	2.8×10^{19}	9.9×10^{17}	1900	1.1	0.33	1.1	10
実施例 5	3.1×10^{21}	1.1×10^{20}	700	2	0.15	1.3	28
実施例 6	1.1×10^{18}	1.2×10^{17}	2050	1.6	0.29	1.9	29
実施例 7	9.9×10^{21}	9.8×10^{20}	780	0.19	0.11	1.2	0.3
実施例 8	3.2×10^{19}	9.9×10^{19}	810	2.1	3.9	9.8	0.9
実施例 9	2.8×10^{21}	1.2×10^{18}	1900	1.7	4.2	40	14
実施例 10	2.9×10^{19}	1.2×10^{20}	790	0.08	5.1	52	23
実施例 11	3.3×10^{21}	9.8×10^{17}	2010	2.8	9.8	95	21
実施例 12	1.2×10^{18}	9.6×10^{20}	510	0.06	4.8	53	9.5
実施例 13	9.6×10^{21}	1.1×10^{17}	2480	2.9	7.2	86	19
比較例 1	9.6×10^{17}	9.8×10^{16}	2150	3.1	0.29	1.9	29
比較例 2	1.1×10^{22}	1.2×10^{21}	490	0.07	0.11	1.2	0.3
比較例 3	9.9×10^{17}	1.1×10^{21}	400	0.04	0.09	0.9	0.09
比較例 4	1.2×10^{22}	9.9×10^{16}	2550	3.1	11	105	33
比較例 5	4.5×10^{20}	8.5×10^{16} (計測下限)以下	2600	4.5	1.9	3.2	11
比較例 6	5.1×10^{15} (計測下限)以下	1.3×10^{19}	490	0.04	1.9	3.2	11
比較例 7	5.1×10^{15} (計測下限)以下	8.5×10^{16} (計測下限)以下	1350	2.8	1.9	3.2	11

[0051] 次いで、上記で作製した実施例１～１３および比較例１～７のダイヤモンド被覆工具のそれぞれについて、湿式の断続切削を行なうことにより、ダイ

ヤモンド層の密着性と耐チッピング性の評価を行なった。

[0052] 切削の条件は、被削材として軸方向に６条の溝を有するＡＤＣ１２（１２％Ｓｉ－ＡＩ合金）製丸棒を用い、切削速度５００ｍ／ｍｉｎ、切り込み深さ０．４ｍｍ、送り０．１ｍｍ／ｒｅｖの条件で加工した。ダイヤモンド層の損傷形態は、４０分加工時の逃げ面摩耗量を評価するとともに、チッピングまたは膜剥離（ダイヤモンド層の剥離）が生じるまでの加工時間も評価した。逃げ面摩耗量の数値が小さいものほど、またチッピングまたは膜剥離が生じるまでの加工時間が長いものほど、耐酸化性や耐欠損性の改善により工具寿命が向上していることを示す。結果を表２に示す。

[0053] [表2]

	40分加工時の逃げ面摩耗量(mm)	チッピングまたは膜剥離が生じるまでの加工時間(分)	損傷形態
実施例1	0.020	120	膜剥離
実施例2	0.022	110	膜剥離
実施例3	0.019	40	膜剥離
実施例4	0.024	100	膜剥離
実施例5	0.018	90	チッピング
実施例6	0.038	80	チッピング
実施例7	0.038	20	膜剥離
実施例8	0.036	20	膜剥離
実施例9	0.017	90	膜剥離
実施例10	0.025	100	膜剥離
実施例11	0.024	80	膜剥離
実施例12	0.028	70	膜剥離
実施例13	0.015	60	チッピング
比較例1	0.044	40	チッピング
比較例2	0.066	5	膜剥離
比較例3	0.083	5	膜剥離
比較例4	0.042	20	チッピング
比較例5	0.255	10	チッピング
比較例6	0.193	10	膜剥離
比較例7	0.039	80	膜剥離

[0054] 表２に示したように、実施例１～１３では、ダイヤモンド層のホウ素および窒素の密度を適切に制御することにより、工具として実用的なダイヤモン

ド層の厚み範囲において、比較例１～４と比較して工具寿命の延長が認められた。比較例５～７は、それぞれ窒素非添加の場合、ホウ素非添加の場合、窒素およびホウ素両方を非添加の場合で実施例１と比較したものである。それぞれ、応力上昇によるチッピングや耐摩耗性の悪化により、実施例１より短寿命となり、本発明の効果が実証された。

[0055] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0056] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

[請求項1] 基材と、該基材の表面を被覆したダイヤモンド層とを含み、

前記ダイヤモンド層は、ダイヤモンドと１．０×10^{18}～１．０×10^{22}ａｔｏｍｓ／ｃm^3のホウ素と１．０×10^{17}～１．０×10^{21}ａｔｏｍｓ／ｃm^3の窒素とを含む、ダイヤモンド被覆工具。

[請求項2] 前記ダイヤモンド層は、その表面における残留圧縮応力がＸ線応力測定において５００～２５００ＭＰａである、請求項１に記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項3] 前記ダイヤモンド層は、その表面におけるダイヤモンド粒子の最大粒径が０．０５～３μｍである、請求項１または２に記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項4] 前記ダイヤモンド層は、３．０×10^{19}～３．０×10^{21}ａｔｏｍｓ／ｃm^3のホウ素を含む、請求項１～３のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項5] 前記ダイヤモンド層は、１．０×10^{18}～１．０×10^{20}ａｔｏｍｓ／ｃm^3の窒素を含む、請求項１～４のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項6] 前記ダイヤモンド層は、その表面における残留圧縮応力がＸ線応力測定において８００～２０００ＭＰａである、請求項１～５のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項7] 前記基材は、超硬合金からなる、請求項１～６のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項8] 前記基材は、その表面の算術平均粗さＲａが０．１～１０μｍであり、かつ、粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍが１～１００μｍである、請求項１～７のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

[請求項9] 前記ダイヤモンド層は、その膜厚が０．１～３０μｍである、請求項１～８のいずれかに記載のダイヤモンド被覆工具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/080582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23B27/14(2006.01)i, *B23B27/20*(2006.01)i, *B23B51/00*(2006.01)i, *B23C5/16*(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, B23B27/20, B23B51/00, B23C5/16

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2006-150572 A (OSG Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0001] to [0033]; fig. 1 to 10	1-9
Y	JP 3-228504 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 October 1991 (09.10.1991), page 3, lower left column, lines 10 to 17; examples 1, 6 to 9	1-9
Y	JP 2011-38150 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claim 1	8-9

☒ 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
19 December, 2012 (19.12.12)	08 January, 2013 (08.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/080582

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 7-76775 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 March 1995 (20.03.1995), entire text; all drawings	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2012/080582

JP 2006-150572 A	2006.06.15	US 2006/0112648 A1 DE 102005056936 A1
JP 3-228504 A	1991.10.09	US 5133332 A
JP 2011-38150 A	2011.02.24	WO 2011/018917 A1 CN 102257176 A
JP 7-76775 A	1995.03.20	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０８０５８２

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, B23B27/20(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(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, B23B27/20, B23B51/00, B23C5/16

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2006-150572 A (オーエスジー株式会社) 2006.06.15, 段落 0001-0033, 図 1-10	1-9
Y	JP 3-228504 A (住友電気工業株式会社) 1991.10.09, 第 3 ページ左下欄第 10 行-第 17 行, 実施例 1, 6-9	1-9
Y	JP 2011-38150 A (住友電気工業株式会社) 2011.02.24, 請求項 1	8-9
A	JP 7-76775 A (株式会社神戸製鋼所) 1995.03.20, 全文, 全図	1-9

☐　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	国際調査報告の発送日
１９．１２．２０１２	０８．０１．２０１３

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　３６２４
五十嵐　康弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２４

JP 2006-150572 A	2006.06.15	US 2006/0112648 A1 DE 102005056936 A1
JP 3-228504 A	1991.10.09	US 5133332 A
JP 2011-38150 A	2011.02.24	WO 2011/018917 A1 CN 102257176 A
JP 7-76775 A	1995.03.20	ファミリーなし