

(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
2020年1月23日(23.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/017039 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/52 (2006.01) B23B 27/20 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) B23C 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027344
- (22) 国際出願日: 2018年7月20日(20.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 佳津子 (YAMAMOTO, Katsuko); 〒5410041 大阪

府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

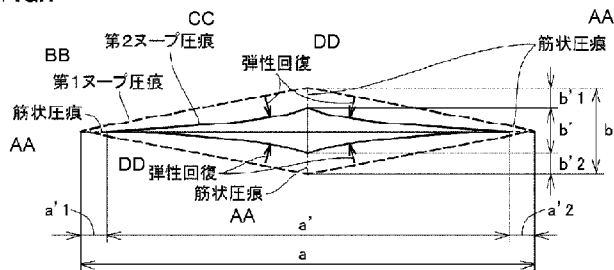
(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: DIAMOND POLYCRYSTAL AND TOOL PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: ダイヤモンド多結晶体及びそれを備えた工具

FIG.1



- AA Streaky flaw
- BB First Knoop flaw
- CC Second Knoop flaw
- DD Elastic recovery

(57) Abstract: A diamond polycrystal having such a property that, in a Knoop hardness test carried out under conditions prescribed in JIS Z 2251:2009, the value of the ratio of a' to a , i.e., (a'/a) , is 0.99 or less, wherein a represents the length of a longer one of diagonal lines in a first Knoop flaw which is formed on the surface of the diamond polycrystal when a Knoop indenter is pressed at a test load of 4.9 N against the surface of the diamond polycrystal, and a' represents the length of a longer one of diagonal lines in a second Knoop flaw which remains on the surface of the diamond polycrystal after the release of the test load from the diamond polycrystal.

(57) 要約: JIS Z 2251:2009に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重4.9Nのヌープ圧子を押込んだ状態において前記ダイヤモンド多結晶体の表面に形成される第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a とし、前記試験荷重を解除した後に前記ダイヤモンド多結晶体の表面に残る第2ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a' とした場合に、前記 a に対する前記 a' の比 (a'/a) の値が0.99以下である、ダイヤモンド多結晶体である。

WO 2020/017039 A1

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ダイヤモンド多結晶体及びそれを備えた工具

技術分野

[0001] 本開示は、ダイヤモンド多結晶体及びそれを備えた工具に関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンド多結晶体は、優れた硬度を有するとともに、硬さの方向性や劈開性がないことから、切削バイトや、ドレッサー、ダイス等の工具や、掘削ビット等に広く用いられている。

[0003] 従来のダイヤモンド多結晶体は、原料であるダイヤモンドの粉末を、焼結助剤や結合材とともに、ダイヤモンドが熱力学的に安定な高压高温（一般的には、圧力が5～8 GPa程度及び温度が1300～2200℃程度）の条件で焼結することにより得られる。焼結助剤としては、Fe、Co、Ni等の鉄族元素金属、CaCO₃等の炭酸塩等が用いられる。結合材としては、SiC等のセラミックス等が用いられる。

[0004] 上記の方法で得られるダイヤモンド多結晶体には、焼結助剤や結合材が含まれる。焼結助剤や結合材は、ダイヤモンド多結晶体の硬度や強度等の機械的特性や耐熱性を低下させる原因となり得る。

[0005] ダイヤモンド多結晶体中の焼結助剤を酸処理により除去したものや、結合材として耐熱性のSiCを用いた耐熱性に優れたダイヤモンド多結晶体も知られている。しかし該ダイヤモンド多結晶体は硬度や強度が低く、工具材料としての機械的特性は不十分である。

[0006] 一方、グラファイト、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン、オニオンライクカーボン等の非ダイヤモンド炭素材料を超高压高温下で、焼結助剤等を用いることなく、直接的にダイヤモンドに変換させることが可能である。非ダイヤモンド相からダイヤモンド相へ直接変換すると同時に焼結させることでダイヤモンド多結晶体が得られる。

[0007] 特開2015-227278号公報（特許文献1）には、非ダイヤモンド

炭素粉末を圧力を P (GPa)、温度を T (°C)としたときに、 $P \geq 0.000168T - 0.0876T + 124$ 、 $T \leq 2300$ 、および、 $P \leq 25$ の条件を満たす超高温高圧下でダイヤモンドに直接変換させてダイヤモンド多結晶体を得る技術が開示されている。得られたダイヤモンド多結晶体は、ヌープ硬度測定において、ヌープ圧痕の対角線の長い方の対角線の長さ a と短い方の対角線の長さ b との比 b/a が 0.08 以下であり、弾性を有する。

[0008] 特開2018-008875号公報(特許文献2)には、原料であるオニオンライクカーボンを、 $1200^{\circ}\text{C} \sim 2300^{\circ}\text{C}$ 、 $4\text{GPa} \sim 25\text{GPa}$ の超高温高圧下でダイヤモンドに直接変換させることにより、ビッカース硬度が $155 \sim 350\text{GPa}$ で、ヌープ硬度が $140 \sim 240\text{GPa}$ の超高硬度ナノ双晶ダイヤモンドバルク材料を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2015-227278号公報
特許文献2：特開2018-008875号公報

発明の概要

- [0010] [1] 本開示のダイヤモンド多結晶体は、
JIS Z 2251:2009に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重 4.9N のヌープ圧子を押し込んだ状態において前記ダイヤモンド多結晶体の表面に形成される第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a とし、前記試験荷重を解除した後前記ダイヤモンド多結晶体の表面に残る第2ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a' とした場合に、前記 a に対する前記 a' の比(a'/a)の値が 0.99 以下である、ダイヤモンド多結晶体である。
- [0011] [2] 本開示の工具は、上記[1]のダイヤモンド多結晶体を備えた工具である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、ヌープ圧痕を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0013] [本開示が解決しようとする課題]

特許文献1のダイヤモンド多結晶体は、高い硬度及び靱性を有するが、耐欠損性の更なる向上が求められている。

[0014] 特許文献2の超高硬度ナノ双晶ダイヤモンドバルク材料は、非常に高い硬度を有するが、靱性が不十分であり、耐欠損性が不十分であった。

[0015] そこで、本目的は、高い硬度を維持したまま、優れた耐欠損性を有するダイヤモンド多結晶体及びそれを備えた工具を提供することを目的とする。

[0016] [本開示の効果]

本開示によれば、高い硬度を維持したまま、優れた耐欠損性を有するダイヤモンド多結晶体、及び、それを備えた工具を提供することが可能となる。

[0017] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0018] (1) 本開示の一態様に係るダイヤモンド多結晶体は、

J I S Z 2 2 5 1 : 2 0 0 9 に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重4.9Nのヌープ圧子を押し込んだ状態において前記ダイヤモンド多結晶体の表面に形成される第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a とし、前記試験荷重を解除した後前記ダイヤモンド多結晶体の表面に残る第2ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a' とした場合に、前記 a に対する前記 a' の比(a'/a)の値が0.99以下である、ダイヤモンド多結晶体である。

[0019] このダイヤモンド多結晶体は、高い硬度を維持したまま、優れた耐欠損性を有する。

(2) 前記ダイヤモンド多結晶体は、前記 a の値から算出されたヌープ硬度が100GPa以上140GPa未満であることが好ましい。このダイヤモンド多結晶体は、硬度が高く、耐摩耗性に優れている。

[0020] (3) 前記ダイヤモンド多結晶は、前記 a の値から算出されたヌープ硬度が 120 GPa 以上 140 GPa 未満であることが好ましい。このダイヤモンド多結晶は、硬度が高いため、更に耐摩耗性に優れている。

[0021] (4) 前記ダイヤモンド多結晶は、複数のダイヤモンド粒子から構成され、

前記ダイヤモンド粒子は、平均粒径が 100 nm 以下であることが好ましい。

[0022] これによると、ダイヤモンド多結晶は、高負荷加工や微細加工等の強靱で高精度な刃先が求められる用途の工具に、好適に適用することができる。

[0023] (5) 本開示の一態様に係る工具は、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のダイヤモンド多結晶を備えた工具である。

[0024] この工具は、各種材料の加工において、優れた耐欠損性を有する。

[本開示の実施形態の詳細]

本開示の一実施形態に係るダイヤモンド多結晶及びダイヤモンド多結晶を用いた工具の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。

[0025] 本明細書において「A~B」という形式の表記は、範囲の下限上限（すなわち A 以上 B 以下）を意味し、A において単位の記載がなく、B においてのみ単位が記載されている場合、A の単位と B の単位とは同じである。

[0026] [ダイヤモンド多結晶]

本実施形態に係るダイヤモンド多結晶は、ダイヤモンドを基本組成とする。すなわち、ダイヤモンド多結晶は、ダイヤモンドを基本組成とし、実質的に、焼結助剤及び結合材の一方又は両方により形成される結合相（バインダー）を含まない。従って、非常に高い硬度と強度を備えて、高温条件下においても結合材との熱膨張率の差異や結合材の触媒作用による機械的特性の劣化や脱粒が発生しない。

[0027] ダイヤモンド多結晶は、複数のダイヤモンド粒子により構成される多結晶であることから、単結晶のような異方性及び劈開性がなく、全方位に対して等方的な硬度及び耐摩耗性を有する。

[0028] 本開示にあるダイヤモンド多結晶体とは、X線回折法により得られたX線回折スペクトルにおいて、ダイヤモンド構造由来のすべての回折ピークの積分強度の合計に対して、10%より大きな積分強度を有する、ダイヤモンド構造以外に由来する回折ピークが存在しないことで規定される。すなわち、X線回折スペクトルによって、当該ダイヤモンド多結晶体は上記結合相を含まないことが確認できる。回折ピークの積分強度はバックグラウンドを除いた値とする。X線回折スペクトルは、下記の方法により得ることができる。

[0029] ダイヤモンド多結晶体をダイヤモンド砥石で研削加工し、その加工面を観察面とする。

X線回折装置（Rigaku社製「MiniFlex600」（商品名））を用いてダイヤモンド多結晶体の切断面のX線回折スペクトルを得る。このときのX線回折装置の条件は例えば、下記の通りとする。

特性X線： Cu-K α （波長1.54Å）

管電圧： 45kV

管電流： 40mA

フィルター： 多層ミラー

光学系： 集中法

X線回折法： $\theta-2\theta$ 法。

[0030] ダイヤモンド多結晶体は、本実施形態の効果を示す範囲において不可避不純物を含んでいても構わない。不可避不純物としては、例えば、1ppm以下の水素、1ppm以下の酸素、1ppm以下の窒素等を挙げることができる。本明細書中、不可避不純物の濃度とは、原子数を基準とした濃度を意味する。

[0031] ダイヤモンド多結晶体中の水素、酸素及び窒素のそれぞれの濃度は、強度向上の観点から、1ppm以下が好ましく、0.1ppm以下が更に好ましい。また、ダイヤモンド多結晶体中の全不純物濃度は、3ppm以下が好ましく、0.3ppm以下が更に好ましい。ダイヤモンド多結晶体中の水素、酸素及び窒素のそれぞれの濃度の下限値は特に限定されないが、製造上の観

点から0.001ppm以上が好ましい。

[0032] ダイヤモンド多結晶体中の水素、酸素、窒素の濃度は、二次イオン質量分析法(SIMS)によって測定することができる。

[0033] 本実施形態のダイヤモンド多結晶体は焼結体であるが、通常焼結体とはバインダーを含むことを意図する場合が多いため、本実施形態では「多結晶体」という用語を用いている。

[0034] (ダイヤモンド粒子)

ダイヤモンド粒子は、平均粒径が100nm以下であることが好ましい。このような小さい平均粒径を有するダイヤモンド粒子から構成されるダイヤモンド多結晶体は、高負荷加工や微細加工等の強靱で高精度な刃先が求められる用途の工具に、好適に適用することができる。ダイヤモンド粒子の平均粒径が100nmを超えると、刃先の精度が悪化し、更に、刃先の欠損が起りやすくなり、高負荷で精密な加工用工具に適用できない。

[0035] ダイヤモンド多結晶体を、強靱で高精度な刃先が求められる用途の工具に、好適に適用するという観点からは、ダイヤモンド粒子の平均粒径は、50nm以下がより好ましく、20nm以下が更に好ましい。この観点からは、ダイヤモンド粒子の平均粒径は、15nm以下とすることができ、10nm以下とすることもできる。

[0036] ダイヤモンド特有の機械的強度を得られるという観点からは、ダイヤモンド粒子の平均粒径の下限値は、1nm以上が好ましい。この観点からは、ダイヤモンド粒子の平均粒径は、10nm以上とすることができ、15nm以上とすることもできる。

[0037] ダイヤモンド粒子の平均粒径は、1nm以上100nm以下が好ましく、10nm以上60nm以下がより好ましく、15nm以上50nm以下が更に好ましい。

[0038] ダイヤモンド粒子の平均粒径は、ダイヤモンド多結晶体を研磨加工により平坦な鏡面に仕上げた表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像観察をすることにより求めることができる。具体的な方法は下記の通りである

- 。
- [0039] ダイヤモンドホイール等の研磨加工により平坦な鏡面に仕上げたダイヤモンド多結晶体の表面を、高分解能走査型電子顕微鏡を用いて、1000~100000倍の倍率で観察し、SEM画像を得る。高分解能走査型電子顕微鏡としては、例えば、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いるのが好ましい。
- [0040] 次に、そのSEM画像に円を描き、その円の中心から8本の直線を放射状（各直線間の交差角度がほぼ等しくなるよう）に円の外周まで引く。この場合、上記の観察倍率及び円の直径は、上記の直線1本あたりに載るダイヤモンド粒子（結晶粒子）の個数が10~50個程度になるように設定することが好ましい。
- [0041] 次に、上記の各直線毎にダイヤモンド粒子の結晶粒界を横切る数を数え、直線の長さをその横切る数で割ることにより平均切片長さを求め、その平均切片長さに1.128をかけて得られる数値を平均粒径とする。3枚のSEM画像を用いて、各画像毎に上記のような方法で平均粒径を求め、3枚の画像の平均粒径の平均値を「ダイヤモンド粒子の平均粒径」とする。
- [0042] SEM画像におけるダイヤモンド粒子の長径Aと短径Bとのアスペクト比（ A/B ）は、微細亀裂の発生抑制の観点から、 $1 \leq A/B < 4$ であることが好ましい。ここで、長径とは、ダイヤモンド粒子の外郭線上において最も離れた2点間の距離を意味する。短径とは、長径を規定する直線に直交し、かつ、ダイヤモンド粒子の外郭との2点の交点間の距離が最長である直線の距離を意味する。
- [0043] （ヌープ硬度）
- 本実施形態のダイヤモンド多結晶体は、JIS Z 2251:2009に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重4.9Nのヌープ圧子を押し込んだ状態においてダイヤモンド多結晶体の表面に形成される第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さをaとし、試験荷重を解除した後にダイヤモンド多結晶体の表面に残る第2

ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a' とした場合に、 a に対する a' の比 (a' / a) の値が 0.99 以下である。

[0044] JIS Z 2251:2009 に規定されるヌープ硬さ試験は、工業材料の硬さの測定方法の一つとして公知である。ヌープ硬さ試験は、所定の温度及び所定の荷重（試験荷重）でヌープ圧子を被測定材料へ押圧することにより、被測定材料の硬度を求めるものである。本実施形態において、所定の温度は $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ であり、所定の荷重は 4.9 N である。

[0045] ヌープ圧子とは、底面が菱型の四角錐の形状を有するダイヤモンド製の圧子をいう。ヌープ硬さ試験では、ヌープ圧子の底面とは反対側の頂点側を被測定材に押し込む。本明細書において、ヌープ圧痕とは、所定の温度及び所定の試験荷重でヌープ圧子を被測定材料の表面に押し込んだ状態において被測定材料（本実施形態ではダイヤモンド多結晶体）の表面に形成される菱形の痕跡である第1ヌープ圧痕（図1の「第1ヌープ圧痕」参照。）、及び、試験荷重を解除した直後に、被測定材料の表面に残った永久変形した痕跡である第2ヌープ圧痕（図1の「第2ヌープ圧痕」参照。）を含む意味として定義される。

[0046] 通常の金属材料のような完全塑性体では、ヌープ圧子を押し込んだ状態における第1ヌープ圧痕と、ヌープ圧子を除去した後に残る第2圧痕とは等しい形状になる。ヌープ圧痕は試験荷重の解除前後で同一形状を呈し、例えば、図1中の「第1ヌープ圧痕」として破線で示した菱形となる。従って、完全塑性体では、上記 a と上記 a' は同一 ($a = a'$) である。更に、第1ヌープ圧痕の短い方の対角線の長さ b （図1参照）と、第2ヌープ圧痕の短い方の対角線の長さ b' （図1参照）も同一 ($b = b'$) である。

[0047] 一方、被測定材料が弾性体の場合、圧子を除去して試験荷重を解除すると、ヌープ圧痕に図1の弾性回復を示す矢印の方向の弾性回復が生じ、ヌープ圧痕が元に戻ろうとし、永久変形した痕跡に到達する（弾性回復）。この場合、上記 a と上記 a' とは、 $a > a'$ の関係を示し、上記 b と上記 b' とは、 $b > b'$ の関係を示す。

- [0048] 図1の弾性回復を示す矢印の方向の戻りが大きくなれば、上記aに対する上記a'の比(a' / a)の値、及び、上記bに対する上記b'の比(b' / b)の値は小さくなる。すなわち、比(a' / a)の値、及び、比(b' / b)の値が小さいほど弾性回復(弾性的性質)が大きいことを示している。
- [0049] 弾性回復は、ヌープ圧痕の短い方の対角線に沿う方向(bからb'への弾性回復)の方が、ヌープ圧痕の長い方の対角線に沿う方向(aからa'への弾性回復)よりも生じやすい。
- [0050] 従来一般的なダイヤモンド多結晶は、弾性が非常に小さいため、上記aと上記a'は同一の長さ($a = a'$)であり、上記bと上記b'も同一の長さ($b = b'$)である。
- [0051] 特許文献1のダイヤモンド多結晶は弾性を有するため、上記bと上記b'とは、 $b > b'$ の関係を示す。しかし、弾性が小さいため、上記aと上記a'の値はほぼ同一($a \doteq a'$)である。
- [0052] 一方、本実施形態のダイヤモンド多結晶は、上記aに対する上記a'の比(a' / a)の値が0.99以下であり、特許文献1のダイヤモンド多結晶よりも弾性が大きい。本実施形態のダイヤモンド多結晶は、大きな弾性を有するため、引張応力に対する耐亀裂発生性が向上している。このため、ダイヤモンド多結晶を工具の材料として用いた場合に、刃先にかかる応力集中が緩和され、刃先の欠損による損傷が抑えられる。
- [0053] 更に、本実施形態のダイヤモンド多結晶は、超精密であることが要求される切削に用いられた場合に、刃先が弾性的に変形することから、鏡面加工などで問題となる切削痕に起因する回折現象(いわゆる虹目模様)が発生しにくくなる。
- [0054] 本実施形態に係るダイヤモンド多結晶は、上記aに対する上記a'の比(a' / a)の値は、0.99以下である。前記比(a' / a)の値が0.99を超えると、脆性が高くなり、局所的な応力をかけた場合に、クラックが生じやすくなる。

- [0055] 前記比 (a' / a) の値は 0.98 以下が好ましく、0.9 以下がより好ましい。前記比 (a' / a) の値は、小さいほど弾性変形性が大きくなる。弾性変形性が大きくなり過ぎると、工具として使用した場合に、加工中の刃先の変形により加工性が悪化する場合がある。かかる観点から、前記比 (a' / a) の値は、0.7 以上とすることが好ましい。前記比 (a' / a) の値は 0.7 以上 0.99 以下が好ましく、0.7 以上 0.98 以下がより好ましく、0.7 以上 0.9 以下が更に好ましい。
- [0056] 本明細書において、第 1 ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a 及び短い方の対角線の長さ b 、並びに、第 2 ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a' 及び短い方の対角線の長さ b' は、下記の方法により計測される。
- [0057] J I S Z 2 2 5 1 : 2 0 0 9 に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重 4.9 N のヌープ圧子を押し込む。その後、試験荷重を解除した後に、ダイヤモンド多結晶体の表面に形成された永久変形した第 2 ヌープ圧痕を、通常の微小硬度計に備え付けられている光学顕微鏡で観察、あるいはレーザー顕微鏡で観察することにより、第 2 ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a' 及び短い方の対角線の長さ b' を計測する。
- [0058] 更に、試験荷重を解除した後のダイヤモンド多結晶体の表面を、高分解能走査型電子顕微鏡（例えば、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM））や高感度微分干渉顕微鏡（偏光干渉により干渉色のコントラストを付けて可視化する顕微鏡）で精密に観察する。
- [0059] ダイヤモンド多結晶体の表面を高分解能走査型電子顕微鏡や高感度微分干渉顕微鏡で観察すると、図 1 に示されるように、永久変形した第 2 ヌープ圧痕の頂点から第 2 ヌープ圧痕の外側に向けて、通常の光学顕微鏡では観察されない極わずかな筋状圧痕が観察される。
- [0060] 第 2 ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a' と、長い方の対角線の端部と連続する筋状圧痕の長さ $a' 1$ 及び $a' 2$ を計測する。長い方の対角

線の長さ a' と、筋状圧痕の長さ $a' 1$ 及び $a' 2$ との合計 ($a' + a' 1 + a' 2$) を第1ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a とする。

[0061] 第2ヌープ圧痕における短い方の対角線の長さ b' と、短い方の対角線の端部と連続する筋状圧痕の長さ $b' 1$ 及び $b' 2$ を計測する。短い方の対角線の長さ b' と、筋状圧痕の長さ $b' 1$ 及び $b' 2$ との合計 ($b' + b' 1 + b' 2$) を第1ヌープ圧痕における短い方の対角線の長さ b とする。

[0062] 本実施形態のダイヤモンド多結晶は、上記 a の値から算出されたヌープ硬度が 100 GPa 以上 140 GPa 未満であることが好ましい。このダイヤモンド多結晶は硬度が高く、優れた耐摩耗性を有することができる。ヌープ硬度が 100 GPa 未満であると、例えば、ダイヤモンド多結晶を用いて切削工具を作製した場合に、刃先摩耗が大きくなり、使用できない場合がある。一方、ヌープ硬度が 140 GPa 以上であると、例えば、ダイヤモンド多結晶を用いて切削工具を作製した場合に、刃先が欠損しやすくなる場合がある。ヌープ硬度は、耐摩耗性向上の観点から、 120 GPa 以上 140 GPa 未満がより好ましく、 130 GPa 以上 140 GPa 未満が更に好ましい。

[0063] 本明細書において、ヌープ硬度とは、第1ヌープ圧痕に基づき、下記の方法により得られる値である。まず、第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a (μm) を計測する。第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a の計測方法については、上記に説明した通りであるため、その説明は繰り返さない。長い方の対角線の長さ a の値を用いて、下記式 (1) よりヌープ硬度 (HK) を算出する。

$$\text{HK} = 14229 \times F / a^2 \quad \text{式 (1)}$$

なお、第2ヌープ圧痕における a' に基づきヌープ硬度を算出した場合、このヌープ硬度は、弾性回復後のみかけの硬度となり、第1ヌープ圧痕に基づく本来のヌープ硬度の値よりも大きくなる。このみかけの硬度は、JIS Z 2251 : 2009 で規定される、永久変形の圧痕が形成されることを前提とした工業材料の正確な硬さを示すものではない。

[0064] [工具]

本実施形態のダイヤモンド多結晶は、硬度が高く、かつ大きな弾性を有し、耐欠損性に優れているため、切削工具、耐摩工具、研削工具、摩擦攪拌接合用ツール等に好適に用いることができる。すなわち、本実施形態の工具は、上記のダイヤモンド多結晶を備えたものである。

[0065] 上記の工具は、その全体がダイヤモンド多結晶で構成されていても良いし、その一部（例えば切削工具の場合、刃先部分）のみがダイヤモンド多結晶で構成されていても良い。また、各工具は、その表面にコーティング膜が形成されていても良い。

[0066] 切削工具としては、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミル用刃先交換型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、切削バイト等を挙げることができる。

[0067] 耐摩工具としては、ダイス、スクライバー、スクライビングホイール、ドレッサー等を挙げることができる。

[0068] 研削工具としては、研削砥石等を挙げることができる。

[ダイヤモンド多結晶の製造方法]

上記のダイヤモンド多結晶は、例えば、下記の方法で製造することができる。

[0069] まず、グラファイト化度が0.4以下の非ダイヤモンド状炭素材料を準備する。非ダイヤモンド状炭素材料は、グラファイト化度が0.4以下でありダイヤモンドでない炭素材料であれば特に制限はない。

[0070] 例えば、高純度ガスからの熱分解法により非ダイヤモンド状炭素材料を作製すると、グラファイト化度が0.4以下であり、かつ、水素、酸素、窒素等の不純物濃度がそれぞれ1 ppm以下の非ダイヤモンド状炭素材料を得ることができる。

[0071] 非ダイヤモンド炭素材料は、高純度ガスからの熱分解法により作製されたものに限定されない。例えば、高純度な不活性ガス雰囲気中で微粉碎したグ

ラファイトや、高純度精製処理されたアモルファスカーボン等のグラファイト化度の低いグラファイトや、非結晶質炭素材料であってもよいし、これらの混合物であってもよい。

- [0072] 非ダイヤモンド状炭素材料のグラファイト化度 P は、以下のようにして求められる。非ダイヤモンド状炭素材料の X 線回折により、非ダイヤモンド状炭素材料のグラファイトの (002) 面の面間隔 d_{002} を測定して、以下の式 (2) により、

$$d_{002} = 3.440 - 0.086 \times (1 - p^2) \quad \text{式 (2)}$$

非ダイヤモンド状炭素材料の乱層構造部の比率 p が算出される。こうして得られた乱層構造部の比率 p から、以下の式 (3) により、

$$P = 1 - p \quad \text{式 (3)}$$

グラファイト化度 P が算出される。

- [0073] 非ダイヤモンド状炭素材料は、結晶粒の成長を抑制する観点から、不純物である鉄族元素金属を含まないものが好ましい。

- [0074] 非ダイヤモンド状炭素材料は、結晶粒の成長を抑制し、ダイヤモンドへの直接変換を促進する観点から、不純物である水素、酸素、窒素等の濃度が低いものが好ましい。非ダイヤモンド状炭素材料中の水素、酸素及び窒素の濃度は、それぞれ 1 ppm 以下が好ましく、0.1 ppm 以下が更に好ましい。また、非ダイヤモンド状炭素材料中の全不純物濃度は 3 ppm 以下が好ましく、0.3 ppm 以下が更に好ましい。本明細書中、不純物の濃度とは、原子数を基準とした濃度を意味する。

- [0075] 非ダイヤモンド状炭素原料中の水素、酸素及び窒素等の不純物の濃度は、二次イオン質量分析法 (SIMS) によって測定することができる。

- [0076] 次に、上記の非ダイヤモンド状炭素材料を、圧力を P (GPa)、温度を T (°C) とした場合、 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ かつ $P \leq 10 \text{ GPa}$ を満たす条件下から、 P および T を同時に上昇させて、 $P \geq 0.0000903T^2 - 0.394T + 443$ 、かつ、 $P \leq 0.000148T^2 - 0.693T + 823$ を満たす圧力及び温度まで昇圧昇温し、該昇圧昇温により到達した圧力及び温度で

1分以上保持することにより、ダイヤモンド多結晶体を得る。

[0077] 上記の条件を満たす温度より高い温度であると、圧力に関わらずダイヤモンド粒子の粒径が粗大化して、高強度なダイヤモンド多結晶体を得ることができないおそれがある。一方上記の条件を満たす温度より低い温度であると、焼結性が低下し、圧力に関わらずダイヤモンド粒子同士の結合力が低下するおそれがある。上記の圧力及び温度における焼結時間は5分～20分が好ましく、10分～20分がより好ましい。

[0078] 本実施形態のダイヤモンド多結晶体の製造方法において用いられる高压高温発生装置は、ダイヤモンド相が熱力学的に安定な相である圧力及び温度の条件が得られる装置であれば特に制限はないが、生産性及び作業性を高める観点から、ベルト型又はマルチアンビル型が好ましい。また、原料である非ダイヤモンド状炭素材料を収納する容器は、耐高压高温性の材料であれば特に制限はなく、たとえば、TaやNb等が好適に用いられる。

[0079] ダイヤモンド多結晶体中への不純物の混入を防止するためには、例えば、原料である非ダイヤモンド状炭素材料をTaやNb等の高融点金属製のカプセルに入れて真空中で加熱して密封し、非ダイヤモンド状炭素材料から吸着ガスや空気を除去して、上記の圧力及び温度（圧力を P (GPa)、温度を T (°C)とした場合、 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ かつ $P \leq 10\text{GPa}$ を満たす条件下から、 P および T が同時に昇圧昇温されて到達する、 $P \geq 0.0000903T^2 - 0.394T + 443$ 、かつ、 $P \leq 0.000148T^2 - 0.693T + 823$ を満たす圧力及び温度)である超高压高温下でダイヤモンドに直接変換することが好ましい。

実施例

[0080] 本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本実施の形態が限定されるものではない。

[0081] [製造例1～製造例11]

(ダイヤモンド多結晶体の作製)

まず、ダイヤモンド多結晶体の原料を準備する。製造例1～製造例4及び

製造例 8～製造例 11 では、表 1 に示されるグラファイト化度を有する非ダイヤモンド状炭素材料を準備する。製造例 5 及び製造例 6 では、グラファイト粉末を焼成して作製した通常の等方性グラファイトを準備する。製造例 7 では、グラファイト化度が低く、不純物（水素及び酸素）を約 0.1 質量% 含むグラファイトを、遊星ボールミルで平均粒径を 8 nm に粉砕した粉末を準備する。

[0082] 次に、製造例 1～製造例 10 では、上記で準備した原料を Ta 製のカプセルに入れて真空中加熱して密閉し、高圧高温発生装置を用いて、圧力 8 GPa まで加圧した後、温度 300℃ まで加熱し、続いて、圧力 16 GPa 及び温度 2170℃ まで、圧力及び温度を同時に上昇させ、この圧力及び温度条件下で 15 分間高圧高温処理してダイヤモンド多結晶を得る。なお、原料には、焼結助剤、及び、結合材のいずれも添加しない。

[0083] 製造例 11 では、上記で準備した原料を Ta 製のカプセルに入れて真空中加熱して密閉し、高圧高温発生装置を用いて、圧力 16 GPa まで加圧した後に、温度 2170℃ まで加熱し、この圧力及び温度条件下で 15 分間高圧高温処理してダイヤモンド多結晶を得る。なお、原料には、焼結助剤、及び、結合材のいずれも添加しない。

[0084] 得られたダイヤモンド多結晶について、ダイヤモンド粒子の平均粒径、X線回折スペクトル、不純物濃度、第 1 ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a 、第 2 ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a' 、ヌープ硬度、及び、亀裂発生荷重を測定する。

[0085] (ダイヤモンド粒子の平均粒径)

各ダイヤモンド多結晶に含まれるダイヤモンド粒子の平均粒径を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた切断法により求める。具体的な方法は下記の通りである。

[0086] まず電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて研磨加工したダイヤモンド多結晶を観察し、SEM 画像を得る。

[0087] 次にその SEM 画像に円を描き、その円の中心から 8 本の直線を放射状 (

各直線間の交差角度がほぼ等しくなるよう)に円の外周まで引く。この場合、上記の観察倍率及び円の直径は、上記の直線1本あたりに載るダイヤモンド粒子の個数が10~50個程度になるように設定する。

[0088] 引続き、上記の各直線毎にダイヤモンド粒子の結晶粒界を横切る数を数え、直線の長さをその横切る数で除することにより平均切片長さを求め、その平均切片長さに1.128をかけて得られる数値を平均粒径とする。

[0089] なお、上記のSEM画像の倍率は30000倍とする。その理由は、これ以下の倍率では、円内の粒の数が多くなり、粒界が見えにくくなるとともに計測ミスが発生する上、線を引く際に板状組織を含める可能性が高くなるからである。また、これ以上の倍率では、円内の粒の数が少な過ぎて、正確な平均粒径が算出できないからである。

[0090] 各製造例毎に、1つの試料に対して別々の箇所を撮影した3枚のSEM画像を使用し、各SEM画像毎に上記の方法で平均粒径を求め、得られた3つの平均粒径の平均値を平均粒径とする。結果を表1の「ダイヤモンド粒子の平均粒径」の欄に示す。

[0091] (X線回折スペクトル)

得られたダイヤモンド多結晶体について、X線回折法によりX線回折スペクトルを得る。X線回折法の具体的な方法は、上記の発明を実施するための形態に記載した通りであるため、その説明は繰り返さない。全ての製造例のダイヤモンド多結晶体のX線回折スペクトルにおいて、ダイヤモンド構造由来のすべての回折ピークの積分強度の合計の10%より大きな積分強度を有する、ダイヤモンド構造以外に由来する回折ピークが存在しないことが確認される。

[0092] (不純物濃度)

SIMSを用いて、ダイヤモンド多結晶体中の窒素(N)、水素(H)、酸素(O)の各濃度を測定する。

[0093] 製造例1~製造例6、製造例8~製造例11のダイヤモンド多結晶体は、いずれも窒素、水素及び酸素の合計量が3ppm以下である。製造例7は、

水素及び酸素を、それぞれ1000ppmのオーダーで含む。

[0094] (第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a 、第2ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a')

JIS Z 2251:2009に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重4.9Nのヌープ圧子を押し込む。ヌープ圧子の押し込みは10秒間行う。その後、試験荷重を解除した後に、ダイヤモンド多結晶体の表面に形成された永久変形した第2ヌープ圧痕を、通常の微小硬度計に備え付けられている光学顕微鏡で観察することにより、第2ヌープ圧痕における長い方の対角線の長さ a' (以下、「 a' 」とも記す。)を計測する。

[0095] 更に、試験荷重を解除した後のダイヤモンド多結晶体の表面を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し、第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a (以下、「 a 」とも記す。)を測定する。

[0096] (ヌープ硬度)

第1ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さ a (μm)の値から、下記式(4)によりヌープ硬度(HK)を算出する。

$$HK = 14229 \times 4.9 / a^2 \quad \text{式(4)}$$

結果を表1の「 a 」、「 a' 」「ヌープ硬度」の欄に示す。更に、「 a 」及び「 a' 」の値に基づき、「 a' / a 」の値を算出する。結果を表1の「 a' / a 」の欄に示す。

[0097] (亀裂発生荷重)

ダイヤモンド多結晶体について、亀裂発生荷重を測定するために、以下の条件で破壊強度試験を実施する。

[0098] 先端半径 $R 50 \mu\text{m}$ の球状のダイヤモンド圧子を準備し、室温($23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$)で、 $1 \text{N}/\text{秒}$ の負荷速度で各試料に荷重をかけていき、試料に亀裂が発生した瞬間の荷重(亀裂発生荷重)を測定する。亀裂が発生する瞬間はAEセンサーで測定する。この測定を5回行う。各試料の亀裂発生荷重は、5回測定した結果の5つの値の平均値とする。結果を表1の「亀裂発生荷重」の

欄に示す。亀裂発生荷重が大きいほど、試料の強度が高く、耐欠損性が優れていることを示す。

[0099] (鏡面切削加工試験)

各製造例のダイヤモンド多結晶体を備えた工具の耐欠損性を調べるために、ダイヤモンド多結晶体を用いて直径0.5 mmのボールエンドミル工具を作製し、超硬合金(WC-12%Co, 粒径0.3 μm)の端面の鏡面切削加工を行う。具体的な切削条件は下記の通りである。

[0100] 回転数：36,000 rpm、切削幅：120 mm/min、加工長：5 μm、切削幅：1 μm、加工時間：3.5 hr、加工面積：4×5 mm。

[0101] 切削加工後に工具の刃先状態を観察し、刃先チップングの有無を確認する。ここで、刃先チップングが「有」とは、幅0.1 μm以上、又は、深さ0.01 μm以上の凹部が発生した状態を意味する。結果を表1の「鏡面切削加工試験」の「刃先チップング」欄に示す。

[0102] 切削加工後に工具の刃先状態を観察し、刃先の摩耗量を測定する。ここで、摩耗量が「小」とは、摩耗量が0 μm以上5 μm以下であり、摩耗量が「中」とは、摩耗量が5 μm超20 μm以下であり、摩耗量が「大」とは、摩耗量が20 μm超であることを意味する。結果を表1の「鏡面切削加工試験」の「摩耗量」欄に示す。

[0103] 切削加工後に、被削材である超硬合金の加工面の面粗度(Ra)をレーザ顕微鏡により測定する。面粗度(Ra)の値が小さいほど、加工面が良好であることを示す。結果を表1の「鏡面切削加工試験」の「加工面粗さRa」の欄に示す。

[0104]

[表1]

Table 1

製造例 No.	ケラタイト化度 (P)	ダイヤモンド粒子の 平均粒径 (nm)	a (μm)	a' (μm)	a' / a	H^+ 硬度 (GPa)	亀裂発生 荷重 (N)	鏡面切削加工試験	
								刃先 チリ [*] / μm	摩耗量 (μm)
1	0.04	10	23.5	18.0	0.766	126	22	無	小 10-20
2	0.08	15	23.1	18.1	0.784	131	20	無	小 10-20
3	0.15	20	22.6	20.0	0.885	137	17	無	小 10-20
4	0.38	50	22.7	22.4	0.987	135	15	無	小 10-20
5	0.52	70	22.6	22.5	0.996	137	13	有	小 10-20
6	0.65	120	22.2	22.2	1.000	142	10	有	小 10-20
7	0	8	26.9	26.9	1.000	96	8	有	大 10-20
8	0.03	8	24.6	17.8	0.725	115	23	無	中 10-20
9	0.02	7	25.8	18.4	0.712	105	25	無	中 20-30
10	0.01	6	27.8	19.1	0.685	100	28	無	中 50-100
11	0.4	50	22.7	22.6	0.996	135	12	有	小 10-20

[0105] (考察)

製造例 1 ~ 製造例 4 及び製造例 8 ~ 製造例 10 のダイヤモンド多結晶は、

比 (a' / a) の値が 0.99 以下であり、実施例に該当する。製造例 5 ~ 製造例 7 及び製造例 11 のダイヤモンド多結晶は、比 (a' / a) の値が 0.99 を超えており、比較例に該当する。

[0106] 製造例 1 ~ 製造例 4 のダイヤモンド多結晶は、高い硬度を有し、かつ、製造例 5 ~ 製造例 7 及び製造例 11 に比べて、亀裂発生荷重が大きく、強度が高く、耐欠損性が優れていることが確認される。製造例 1 ~ 製造例 4 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チップングが生じず、摩耗量も小さく、耐欠損性及び耐摩耗性に優れていることが確認される。更に、製造例 1 ~ 製造例 4 の工具によると、鏡面切削加工試験において、被削材の加工面の面粗度が小さく、加工面が良好であることが確認される。

[0107] 製造例 5、製造例 6 及び製造例 11 のダイヤモンド多結晶は、高い硬度を有するが、製造例 1 ~ 製造例 4 よりも亀裂発生荷重が小さく、耐欠損性が劣っていることが確認される。更に、製造例 5 及び製造例 6 及び製造例 11 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チップングが生じ、耐欠損性が劣っていることが確認される。

[0108] 製造例 7 のダイヤモンド多結晶は、硬度が不十分であり、かつ、亀裂発生荷重も小さく、耐欠損性が劣っていることが確認される。更に、製造例 7 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チップングが生じ、耐欠損性が劣っていることが確認される。

[0109] 製造例 8 のダイヤモンド多結晶は、高い硬度を有し、かつ、製造例 5 ~ 製造例 7 及び製造例 11 に比べて、亀裂発生荷重が大きく、強度が高く、耐欠損性が優れていることが確認される。製造例 8 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チップングが生じず、摩耗量も中程度であり、耐欠損性及び耐摩耗性に優れていることが確認される。更に、製造例 8 の工具によると、鏡面切削加工試験において、被削材の加工面の面粗度が小さく、加工面が良好であることが確認される。

[0110] 製造例 9 のダイヤモンド多結晶は、高い硬度を有し、かつ、製造例 5 ~ 製造例 7 及び製造例 11 に比べて、亀裂発生荷重が大きく、強度が高く、耐

欠損性が優れていることが確認される。製造例 9 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チッピングが生じず、摩耗量も中程度であり、耐欠損性及び耐摩耗性に優れていることが確認される。更に、製造例 9 の工具によると、鏡面切削加工試験において、被削材の加工面の面粗度が小さく、加工面が良好であることが確認される。

[0111] 製造例 10 のダイヤモンド多結晶は、高い硬度を有し、かつ、製造例 5 ～製造例 7 及び製造例 11 に比べて、亀裂発生荷重が大きく、強度が高く、耐欠損性が優れていることが確認される。製造例 10 の工具は、鏡面切削加工試験において刃先チッピングが生じず、摩耗量も中程度であり、耐欠損性及び耐摩耗性に優れていることが確認される。

[0112] 以上のように本発明の実施の形態及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及び実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形することも当初から予定している。

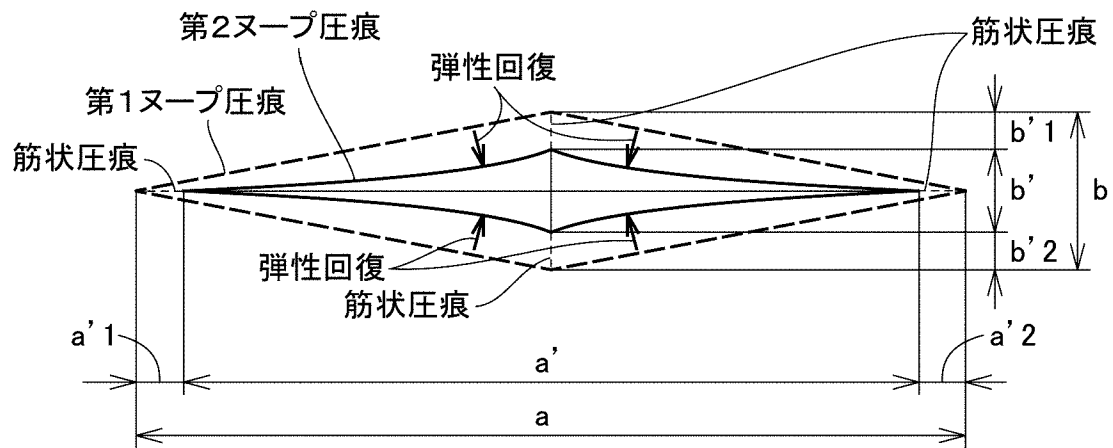
[0113] 今回開示された実施の形態及び実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態及び実施例ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] J I S Z 2 2 5 1 : 2 0 0 9 に規定される条件で行われるヌープ硬さ試験において、ダイヤモンド多結晶体の表面に試験荷重 4 . 9 N のヌープ圧子を押し込んだ状態において前記ダイヤモンド多結晶体の表面に形成される第 1 ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a とし、前記試験荷重を解除した後に前記ダイヤモンド多結晶体の表面に残る第 2 ヌープ圧痕の長い方の対角線の長さを a' とした場合に、前記 a に対する前記 a' の比 (a' / a) の値が 0 . 9 9 以下である、ダイヤモンド多結晶体。
- [請求項2] 前記ダイヤモンド多結晶体は、前記 a の値から算出されたヌープ硬度が $1 0 0 G P a$ 以上 $1 4 0 G P a$ 未満である、請求項 1 に記載のダイヤモンド多結晶体。
- [請求項3] 前記ダイヤモンド多結晶体は、前記 a の値から算出されたヌープ硬度が $1 2 0 G P a$ 以上 $1 4 0 G P a$ 未満である、請求項 2 に記載のダイヤモンド多結晶体。
- [請求項4] 前記ダイヤモンド多結晶体は、複数のダイヤモンド粒子から構成され、
前記ダイヤモンド粒子は、平均粒径が $1 0 0 n m$ 以下である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド多結晶体。
- [請求項5] 請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド多結晶体を備えた工具。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C04B35/52 (2006.01) i, B23B27/14 (2006.01) i, B23B27/20 (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)

Int. Cl. C04B35/52, B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, C01B32/25, B01J3/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTplus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/023473 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 23 February 2012, paragraph [0030], example 1 & EP 2607307 A1 & US 2012/0258035 A1, paragraph [0034], example 1	1-5
A	JP 2014-129218 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 10 July 2014, paragraph [0052], comparative examples 2-1 & WO 2015/025757 A1 & US 2015/0274533 A1, paragraph [0044], comparative examples 2-1	1-5
A	JP 2015-227278 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 17 December 2015, claims 1-7, fig. 1 & US 2015/0321317 A1, claims 1-7, fig. 1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“I” 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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 11.09.2018	Date of mailing of the international search report 25.09.2018
---	--

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/027344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/066319 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12 April 2018, claims 1-9 (Family: none)	1-5
A	JP 2003-292397 A (TECHNO NETWORK SHIKOKU CO., LTD.) 15 October 2003, claims 1-13 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/52(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(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. C04B35/52, B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, C01B32/25, B01J3/06

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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/JSTChina/JST7580 (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
A	WO 2012/023473 A1 (住友電気工業株式会社) 2012.02.23, [0030], 実施例 1 & EP 2607307 A1 & US 2012/0258035 A1, [0034], Example 1	1-5
A	JP 2014-129218 A (住友電気工業株式会社) 2014.07.10, [0052], 比 較例 2-1 & WO 2015/025757 A1 & US 2015/0274533 A1, [0044], Comparative Example 2-1	1-5
A	JP 2015-227278 A (住友電気工業株式会社) 2015.12.17, 請求項 1-7, 図 1 & US 2015/0321317 A1, claim 1-7, Fig. 1	1-5
A	WO 2018/066319 A1 (住友電気工業株式会社) 2018.04.12, 請求項 1-9 (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

11.09.2018

国際調査報告の発送日

25.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小川 武

4 T

1190

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
A	JP 2003-292397 A (株式会社テクノネットワーク四国) 2003. 10. 15, 請求項 1-13 (ファミリーなし)	1-5