(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 3 月 31 日(31.03.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/047508 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) *B21D 37/20* (2006.01)
B21D 37/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076204

(22) 国際出願日: 2015 年 9 月 15 日(15.09.2015)

(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 2014-193885 2014 年 9 月 24 日(24.09.2014) JP
特願 2014-266487 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE 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: 山本　兼司(**YAMAMOTO Kenji**).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号　虎ノ門イーストビルディング１０階 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/047508 A1

(54) **Title**: LAMINATED HARD COATING AND MOLDING DIE

(54) 発明の名称 : 積層型硬質皮膜および成形用金型

(57) **Abstract**: A laminated hard coating obtained by alternately laminating layers (A) and layers (B), which have different compositions, wherein layers (A) comprise $(Ti_aCr_bAl_cSi_d)(C_xN_{1-x})$, layers (B) comprise $(Cr_eSi_{1-e})(C_yN_{1-y})$ or $(Al_fSi_{1-f})(C_zN_{1-z})$, and each of layers (A) and layers (B) has a thickness of 2-100 nm.

(57) 要約: 組成の異なる層Ａと層Ｂとが交互に積層されてなる積層型硬質皮膜であって、層Ａが（$Ti_aCr_bAl_cSi_d$）（C_xN_{1-x}）からなり、層Ｂが（Cr_eSi_{1-e}）（C_yN_{1-y}）または（Al_fSi_{1-f}）（C_zN_{1-z}）からなり、層Ａおよび層Ｂの厚みが各々２～１００ｎｍである。

明　細　書

発明の名称 ： 積層型硬質皮膜および成形用金型

技術分野

[0001] 本発明は、優れた耐摩耗性および靭性を発揮する積層型硬質皮膜、および上記積層型硬質皮膜を基材表面に有する成形用金型に関する。

背景技術

[0002] 従来より、超硬合金、サーメット、高速度工具鋼または合金工具鋼等を基材とする治工具の耐摩耗性を向上させることを目的に、ＴｉＮ、ＴｉＣＮ、ＴｉＡｌＮ等の硬質皮膜を基材表面にコーティングすることが行われている。しかしながら、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硬質皮膜の実現が求められている。

[0003] 本発明者は、例えば特許文献１に示すような、高張力鋼に代表される鉄鋼材料を成形する金型の基材表面に、所定の組成比を満たす皮膜層を積層した硬質皮膜を提案している。

[0004] 上記技術の開発によって、従来から使用されているＴｉＮ、ＴｉＣＮ、ＴｉＡｌＮ等を単層で形成した硬質皮膜よりも耐摩耗性および耐酸化性が一層優れた硬質皮膜を実現できた。しかしながら、靭性が高められて耐久性を更に改善した硬質皮膜の実現が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第４６６８２１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐摩耗性および靭性を更に向上させた積層型硬質皮膜、および成形用金型を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決し得た本発明の積層型硬質皮膜とは、

組成の異なる層Ａと層Ｂが積層されてなる積層型硬質皮膜であって、

$(Ti_aCr_bAl_cSi_d)(C_xN_{1-x})$からなり、

Ｔｉ、Ｃｒ、Ａｌ、ＳｉおよびＣの原子比を、夫々ａ、ｂ、ｃ、ｄおよびｘとしたとき、０≦ａ≦０．１０、０．１０≦ｂ≦０．５０、０．５０≦ｃ≦０．９０、０≦ｄ≦０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、０≦ｘ≦０．５、

の関係を満足すると共に、

上記層Ｂが、

$(Cr_eSi_{1-e})(C_yN_{1-y})$からなり、

ＣｒおよびＣの原子比を、夫々ｅおよびｙとしたとき、

０．９０≦ｅ≦１．０、０≦ｙ≦０．５、

の関係を満足するか、または、

$(Al_fSi_{1-f})(C_zN_{1-z})$からなり、

ＡｌおよびＣの原子比を、夫々ｆおよびｚとしたとき、

０．９０≦ｆ≦１．０、０≦ｚ≦０．５、

の関係を満足し、

前記層Ａおよび層Ｂの厚みが各々２～１００ｎｍであり、夫々交互に積層したものであることを特徴とする。

[0008] 前記層Ａと前記層ＢのＴｉ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｓｉの合計量に占めるＡｌの原子比は０．２０～０．６０の範囲にあることが好ましい。

[0009] 本発明の積層型硬質皮膜においては、前記層Ａ中のＴｉの少なくとも一部をＺｒで置換したものも有用である。

[0010] 上記のような積層型硬質皮膜を基材表面に有することによって、耐摩耗性および靭性を更に向上させた成形用金型が実現できる。上記成形用金型において、前記積層型硬質皮膜と前記基材の間に、ＣｒＮの中間層を厚み３～１０μｍで有する成形用金型も好ましい。また、こうした成形用金型では、室温のみならず４００～５００℃程度の高温においてもれた特性を発揮するので、鉄鋼材料の熱間成形に用いられる金型として特に有用である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、良好な耐摩耗性を示す層Ａと、高い靭性を示す層Ｂを積層した積層型の硬質皮膜とすることで、従来の単層型硬質皮膜よりも耐摩耗性および靭性を更に向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の硬質皮膜は、良好な耐摩耗性を示す層Ａと、高い靭性を示す層Ｂを、夫々交互に積層した積層型硬質皮膜であることを特徴とする。

[0013] 本発明の積層型硬質皮膜を構成する層Ａは、（$Ti_aCr_bAl_cSi_d$）（C_xN_{1-x}）からなり、Ｔｉ、Ｃｒ、Ａｌ、ＳｉおよびＣの原子比を、夫々ａ、ｂ、ｃ、ｄおよびｘとしたとき、下記の関係を満足する。

０≦ａ≦０．１０、０．１０≦ｂ≦０．５０、０．５０≦ｃ≦０．９０、０≦ｄ≦０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、０≦ｘ≦０．５

[0014] 上記層Ａは、所定量のＡｌを含むことによって、鉄鋼材料との摺動特性、特に高温となる熱間成形領域において、表面にスケールが生成された鉄鋼材料成形時に優れた耐摩耗性を発揮する。こうした特性を発揮させるためには、Ａｌの原子比を０．５０以上、即ち（$Ti_aCr_bAl_cSi_d$）（C_xN_{1-x}）で示される層Ａにおけるチ、Ｃｒ、ＡｌおよびＳｉの金属元素の原子比合計をａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１としたとき、ｃの値を０．５０以上とする必要がある。好ましいｃの値は０．６０以上であり、より好ましくは０．６５以上である。

[0015] しかしながら、Ａｌ量が過剰になると、耐摩耗性及び靭性が低下するので、Ａｌの原子比、即ちｃの値は０．９０以下とする必要がある。好ましいｃの値は０．８５以下であり、より好ましくは０．８０以下である。

[0016] 上記層Ａにおけるチは、皮膜中に含んでいなくてもよいが、Ｔｉを含有させることによって、皮膜の硬さを上昇させて耐摩耗性が更に向上する。こうした観点から、Ｔｉの原子比、即ちａの値は０．０１以上とすることが好ましく、より好ましくは０．０２以上である。しかしながら、Ｔｉ量が過剰になると、特に熱間での成形において層Ａの耐酸化性が低くなる。よってＴ

ｉの原子比、即ちａの値は０．１０以下とする必要がある。好ましいａの値は０．０８以下であり、より好ましくは０．０５以下である。

[0017] 上記層Ａにおける Ｃｒは、皮膜の硬さを上昇させて耐摩耗性を向上させる。こうした観点から、Ｃｒの原子比、即ちｂの値は０．１０以上とする必要がある。好ましいｂの値は０．１５以上であり、より好ましくは０．２０以上である。しかしながら、Ｃｒ量が過剰になると、層Ａの耐酸化性が低くなるので、Ｃｒの原子比、即ちｂの値は０．５０以下とする必要がある。好ましいｂの値は０．４５以下であり、より好ましくは０．４０以下である。

[0018] 上記層ＡにおけるＴｉ、ＣｒおよびＡｌ以外の金属元素はＳｉである。Ｓｉは、皮膜の硬さを上昇させて耐摩耗性を向上させる上で有効な元素であり、必要によって含有される。こうした観点から、Ｓｉの原子比、即ちｄの値は０．０１以上とすることが好ましく、より好ましくは０．０２以上である。しかしながら、Ｓｉ量が過剰になると、層Ａの耐酸化性が低くなるので、Ｓｉの原子比、即ちｄの値は０．０５以下とする必要がある。好ましいｄの値は０．０４以下であり、より好ましくは０．０３以下である。

[0019] 上記層Ａは、基本的に窒化物をベースとするものである。即ち、（$Ti_aCr_bAl_cSi_d$）（C_xN_{1-x}）で示される層Ａは、ｘ＝０の場合、窒化物である。但し、皮膜中には不純物として炭素Ｃが含まれる場合があり、この場合には一部炭化物を形成する。しかしながら、Ｃ量が過剰になって、炭化物量が多くなると層Ａの耐摩耗性が低下する。こうした観点から、Ｃの原子比、即ちｘの値は０．５以下とする必要がある。好ましいｘの値は０．３以下であり、より好ましくは０．１以下である。

[0020] 一方、本発明の積層型硬質皮膜を構成する層Ｂは、

（Cr_eSi_{1-e}）（C_yN_{1-y}）からなり、ＣｒおよびＣの原子比を、夫々ｅおよびｙとしたとき、下記の関係を満足するか、

０．９０≦ｅ≦１．０、０≦ｙ≦０．５

または、（Al_fSi_{1-f}）（C_zN_{1-z}）からなり、ＡｌおよびＣの原子比を、夫々ｆおよびｚとしたとき、下記の関係を満足する。

０．９０≦ｆ≦１．０、０≦ｚ≦０．５

[0021] 上記層Ｂは、金属元素としてＣｒまたはＡｌを含有するため、高い靭性を示す。具体的には、高荷重下において皮膜のチッピングが生じにくいといった特性を発揮する。該特性を発揮させるため、ＣｒまたはＡｌの原子比、即ちｅまたはｆの値はいずれも０．９０以上とする必要がある。ｅまたはｆの値はいずれも、好ましくは０．９３以上であり、より好ましくは０．９５以上である。

[0022] 上記層Ｂは、ＣｒまたはＡｌのみから構成されていてもよいが、ＣｒまたはＡｌの一部をＳｉに置換してもよい。Ｓｉは、皮膜の硬さを上昇させて耐摩耗性を向上させる上で有効な元素であり、必要によって含有される。しかしながら、Ｓｉ量が過剰になると、相対的にＣｒまたはＡｌの含有量が不足して、層Ｂの靭性が低下すると共に、硬さが低下して耐摩耗性が低下するので、Ｓｉの原子比、即ち１－ｅまたは１－ｆの値はいずれも、０．１０以下とする必要がある。１－ｅまたは１－ｆの値はいずれも、好ましくは０．０７以下であり、より好ましくは０．０５以下である。

[0023] 上記層Ｂは前記層Ａと同様に、基本的に窒化物をベースとするものである。即ち、$(Cr_eSi_{1-e})(C_yN_{1-y})$または$(Al_fSi_{1-f})(C_zN_{1-z})$で示される層Ｂは、ｙ＝０またはｚ＝０の場合、窒化物である。但し、皮膜中には不純物として炭素Ｃが含まれる場合があり、この場合には一部炭化物を形成する。しかしながら、Ｃ量が過剰になって、炭化物量が多くなると層Ｂの靭性が低下する。こうした観点から、Ｃの原子比、即ちｙまたはｚの値は０．５以下とする必要がある。ｙまたはｚの値は、好ましくは０．３以下であり、より好ましくは０．１以下である。

[0024] 上記の様に耐摩耗性に優れる層Ａと靭性に優れる層Ｂを、夫々交互に積層することで、優れた耐摩耗性および靭性を両立した硬質皮膜が実現できる。上記の層Ａおよび層Ｂの各々の機能を有効に発揮させるには、層Ａ、層Ｂの組成が混合した状態ではなく、層Ａ、層Ｂを独立した層として交互に積層させる必要がある。こうした観点から、層Ａおよび層Ｂの厚みは各々２ｎｍ以

上とする必要がある。層Ａおよび層Ｂの厚みは、好ましくは各々５ｎｍ以上であり、より好ましくは各々１０ｎｍ以上である。

[0025] 但し、層Ａおよび層Ｂの厚みが厚くなり過ぎると、積層型としたときの特性、特に耐摩耗性が低下するようになる。こうした観点から、層Ａおよび層Ｂの厚みは各々１００ｎｍ以下とする必要がある。層Ａおよび層Ｂの厚みは、好ましくは各々５０ｎｍ以下であり、より好ましくは各々４０ｎｍ以下であり、更に好ましくは各々３０ｎｍ以下、特に好ましくは各々２０ｎｍ以下である。

[0026] 尚、層Ａおよび層Ｂの厚みは、必ずしも同じである必要はなく、例えば層Ａの厚みが２０ｎｍで、層Ｂの厚みを２～１００ｎｍと変化させることもできる。また基材側が必ずしも層Ｂである必要がなく、層Ａが基材側に存在していてもよい。更に基材側に存在する層Ａまたは層Ｂが、最表面側に存在するような膜構造であってもよく、目的に応じて、様々な積層構造とすることができる。また、層Ｂとして、ＣｒＳｉＣＮとＡｌＳｉＣＮとを用い、これを層Ａ層と積層する構成、具体的には、「層Ａ／Ｂ１（ＣｒＳｉＣＮ）／層Ａ／層Ｂ（ＡｌＳｉＣＮ）／層Ａ・・・」のようにすることもできる。

[0027] 積層型硬質皮膜全体の厚み、即ち全体厚みについては、何ら限定するものではない。しかし本発明の特性を有効に発揮させるためには、皮膜の全体厚みは、１μｍ（１０００ｎｍ）以上であることが好ましく、より好ましくは２μｍ（２０００ｎｍ）以上である。但し、皮膜の全体厚みが厚くなり過ぎると皮膜の靭性が却って劣化するので２０μｍ（２００００ｎｍ）以下であることが好ましく、より好ましくは１０μｍ（１００００ｎｍ）以下であり、更に好ましくは８μｍ（８０００ｎｍ）以下である。尚、層Ａと層Ｂの積層回数は、上述した好ましい全体厚みを満足するように適切に制御することが推奨される。

[0028] また、積層した状態での両層Ａ、Ｂによる機能を最大限に発揮させるためには、積層回数が２以上の複数であることが好ましい。こうした観点から、層Ａおよび層Ｂの各々の厚みをできるだけ薄くして、積層回数を複数とする

ことが好ましい。ここで、積層回数とは、層Ａと層Ｂの積層を積層回数１としたときの値である。

[0029] 層Ａと層Ｂの各層における元素の比率は、上記に述べた通りであるが、本発明においては、層Ａと層Ｂの金属元素の合計量、即ち層Ａと層ＢのＴｉ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｓｉの合計量に占める、Ａｌの原子比が、耐摩耗性に大きな影響を及ぼすことも見出した。以下、「層Ａと層ＢのＴｉ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｓｉの合計量に占めるＡｌの原子比」を「総Ａｌ原子比」ということがある。本発明者が更に検討を行ったところ、より優れた耐摩耗性を確保するには、前記総Ａｌ原子比が０．２０～０．６０の範囲にあることが好ましいことがわかった。前記総Ａｌ原子比の下限は、より好ましくは０．３０以上、更に好ましくは０．３５以上、より更に好ましくは０．４０以上である。また前記総Ａｌ原子比の上限は、より好ましくは０．５５以下である。

[0030] 前記総Ａｌ原子比は、次のようにして計算することができる。本発明の積層型硬質皮膜として下記層Ａ１と層Ｂ１の組み合わせを例に挙げて述べる。

層Ａ１の組成：（$Cr_{1-c}Al_c$）Ｎ、層Ａ１の厚み：ｑｎｍ

即ち、規定の組成において、ａ＝０、ｄ＝０、ｂ＝１－ｃ、ｘ＝０

層Ｂ１の組成：ＣｒＮ、層Ｂ１の厚み：ｒｎｍ

即ち、規定の組成において、ｅ＝１、ｙ＝０

[0031] この場合、層Ａ１と層Ｂ１は同じ結晶構造を有する。層Ａ１の格子定数はα＝０．４１２＋０．０２×ｃｎｍ、層Ｂ１の格子定数はβ＝０．４１４ｎｍと求めることが出来る。層Ａ１、層Ｂ１それぞれの単位体積中に含まれる、Ａｌ、Ｃｒそれぞれの原子数は、次の式から求められる。下記式は結晶構造から定まる。

層Ａ１中のＡｌ原子数＝$（1／\alpha）^3$×４×ｃ

層Ａ１中のＣｒ原子数＝$（1／\alpha）^3$×４×（１－ｃ）

層Ｂ１中のＣｒ原子数＝$（1／\beta）^3$×４

[0032] 次に、各原子数に各層の厚みを掛け合わせ、下記に示す通り、前記層Ａ１と層Ｂ１のＣｒ、Ａｌの合計量に占めるＡｌの原子比を求めることができる

。

層Ａ１と層Ｂ１のＣｒ、ＡｌのＡｌの原子比＝（１／α）^{3}×４×ｃ×ｑ／［（１／α）^{3}×４×ｃ×ｑ＋（１／α）^{3}×４×（１－ｃ）×ｑ＋（１／β）^{3}×４×ｒ］

[0033] 上記例では、層ＡとしてＣｒＡｌＮ、層ＢとしてＣｒＮの組み合わせを用いたが、本発明で規定の層Ａと層Ｂのいずれの組み合わせであっても、上記の通り計算して総Ａｌ原子比を求めることができる。結晶構造が不明な場合は、上述の様な計算ができないため、形成した層Ａや層ＢをＥＤＸで測定し、測定結果を用いて総Ａｌ原子比を求めればよい。

[0034] 尚、上記層Ａにおいて、層Ａ中のＴｉの少なくとも一部をＺｒに置換することも有効である。これによって層Ａの耐摩耗性が更に向上する。こうした効果は、置換されるＺｒ量が増加すればするほど増大する。これは成形用金型として使用する場合における摺動時の発熱により、皮膜成分が酸化されて表面にＺｒを含む硬質の酸化皮膜が生成されるためである。

[0035] ＴｉをＺｒに置換する比率については、特に限定するものではないが、Ｔｉ量に対して少なくとも１０％以上とすることが好ましい。Ｔｉ量の全てをＺｒに置換してもよい。この場合のＺｒの好ましい原子比の範囲は、Ｚｒを含有させずにＴｉのみを含有させた場合の上記ａの範囲と同じである。即ち、Ｔｉの代わりにＺｒを含有させるときは、Ｚｒの原子比は、層Ａの金属元素全体に対して０．０１以上とすることが好ましく、より好ましくは０．０２以上である。しかしながら、Ｚｒ量が過剰になると、特に熱間での成形において層Ａの耐酸化性が低くなるので、Ｚｒの原子比は０．１０以下とすることが好ましい。より好ましくは０．０８以下であり、更に好ましくは０．０５以下である。

[0036] 上記のような積層型硬質皮膜を基材表面に設けることによって、耐摩耗性および靭性がより一層優れた成形用金型が実現できる。また本発明の成形用金型は、特に高温においても優れた特性を発揮するので、鉄鋼材料の熱間成形に用いられる金型として特に有用である。

[0037] 本発明の成形用金型は、上記の積層型硬質皮膜と基材の間、即ち基材の直上に、中間層としてＣｒＮを厚み３～１０μｍで有していてもよい。これにより、積層型硬質皮膜と基材表面との良好な密着性を確保しつつ、優れた耐摩耗性および靭性が発揮される。このときの中間層の厚みは、密着性を確保するという観点から３μｍ以上とすることが好ましい。一方、中間層があまり厚くなると皮膜全体の靭性が劣化するので、１０μｍ以下とすることが好ましい。より好ましくは５μｍ以上、８μｍ以下である。

[0038] 上記成形用金型に用いられる基材の種類は、特に限定されないが、例えばＷＣ－Ｃｏ系合金、ＷＣ－ＴｉＣ－Ｃｏ系合金、ＷＣ－ＴｉＣ－（ＴａＣまたはＮｂＣ）－Ｃｏ系合金、ＷＣ－（ＴａＣまたはＮｂＣ）－Ｃｏ系合金等の炭化タングステン基超硬合金；例えばＴｉＣ－Ｎｉ－Ｍｏ系合金、ＴｉＣ－ＴｉＮ－Ｎｉ－Ｍｏ系合金等のサーメット合金；例えばＪＩＳ　Ｇ　４４０３（２００６）に規定されるＳＫＨ５１やＳＫＤ６１等の高速度工具鋼材；例えばＪＩＳ　Ｇ　４４０４（２００６）に規定されるＳＫＳ１１やＳＫＤ１等の合金工具鋼材、等が挙げられる。

[0039] 硬質皮膜は、物理的気相成長法（ＰＶＤ法：Ｐｈｙｓｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　ｐｒｏｃｅｓｓ）や化学的気相成長法（ＣＶＤ法：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　ｐｒｏｃｅｓｓ）等、公知の方法を用いて基材表面に形成できる。これらの方法のうち、硬質皮膜の密着性などの観点から、ＰＶＤ法を用いて形成することが好ましい。具体的には、固体蒸発源として用いるターゲットを蒸発またはイオン化させ、窒素または炭化水素を含むガス雰囲気中で、基材上に成膜する方法がある。

[0040] こうした方法としては、例えば、アークイオンプレーティング（ＡＩＰ：Ａｒｃ　Ｉｏｎ　Ｐｌａｔｉｎｇ）法等のイオンプレーティング法やスパッタリング法等の反応性ＰＶＤ法が有効である。またスパッタリング法を適用する場合には、成膜対象の基材へのイオン照射量が多いアンバランスドマグネトロンスパッタリング（ＵＢＭＳ：Ｕｎｂａｌａｎｃｅｄ　Ｍａｇｎｅｔ

ｒｏｎ　Ｓｐｕｔｔｅｒｉｎｇ）が好ましい。

[0041] いずれの皮膜形成方法を採用するにしても、使用するターゲットの成分組成が、形成される皮膜の成分組成を決定付けることから、ターゲットの成分組成は、目的とする皮膜組成と同一であることが好ましい。

[0042] アークイオンプレーティング法で成膜するときの好ましい条件としては、例えば下記の条件が挙げられる。尚、工具鋼材等の鉄系材料を基材として用いる場合には、成膜時の基材温度は５００℃以下であることが好ましい。

全圧力：０．５Ｐａ以上、４Ｐａ以下

印加電流（放電電流）：１００～２００Ａ

成膜時の基材温度：３００℃以上、８００℃以下

[0043] 本発明の積層型硬質皮膜は、その優れた耐摩耗性および靭性によって成形用金型への用途に適したものであるが、その特性を生かして、例えば切削工具表面に形成する硬質皮膜としても使用できる。

実施例

[0044] 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、前記、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可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0045] 実施例１

下記表１に示す組成の単層または積層型の皮膜を、ＡＩＰ装置にて形成した。このとき、ターゲットは、層Ａ、層Ｂの夫々の金属部分に相当するターゲットを使用した。また基材としては、三菱マテリアル株式会社製の微粒超硬合金ＨＴｉ１０と同じ成分を有する微粒ＷＣ－Ｃｏ系の直径１０ｍｍの超硬合金製ボールを、表面鏡面仕上げして使用した。尚、下記表１の試験Ｎｏ．１～３１については、皮膜を形成するに先立ち、厚み５μｍのＣｒＮ膜を中間層として形成した。また試験Ｎｏ．３２については、中間層を形成せずに基材表面に皮膜を直接形成した。

[0046]

[表1]

試験No.	層A		層B		積層回数(回)
	組成(原子比)	層厚み(nm)	組成(原子比)	層厚み(nm)	
1	TiN	5000	—	—	—
2	CrN	5000	—	—	—
3	$(Ti_{0.5}Al_{0.5})N$	5000	—	—	—
4	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	5000	—	—	—
5	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	1	CrN	1	2500
6	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	3	CrN	3	833
7	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	CrN	10	250
8	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	15	CrN	15	125
9	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	30	CrN	30	83
10	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	50	CrN	50	50
11	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	100	CrN	100	25
12	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	300	CrN	300	8
13	$(Al_{0.3}Cr_{0.7})N$	10	CrN	10	250
14	$(Al_{0.7}Cr_{0.3})N$	10	CrN	10	250
15	$(Al_{0.9}Cr_{0.1})N$	10	CrN	10	250
16	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})(C_{0.1}N_{0.9})$	10	$Cr(C_{0.1}N_{0.9})$	10	250
17	AlN	10	CrN	10	250
18	$(Al_{0.5}Cr_{0.45}Si_{0.05})N$	10	CrN	10	250
19	$(Al_{0.45}Cr_{0.45}Si_{0.1})N$	10	CrN	10	250
20	$(Ti_{0.05}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	10	CrN	10	250
21	$(Ti_{0.2}Al_{0.4}Cr_{0.4})N$	10	CrN	10	250
22	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.4}Si_{0.05})N$	10	CrN	10	250
23	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.4}Si_{0.05})N$	10	$(Cr_{0.95}Si_{0.05})N$	10	250
24	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.4}Si_{0.05})N$	10	$(Al_{0.95}Si_{0.05})N$	10	250
25	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	$(Cr_{0.95}Si_{0.05})N$	10	250
26	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	$(Cr_{0.8}Si_{0.2})N$	10	250
27	$(Ti_{0.03}Zr_{0.02}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	10	CrN	10	250
28	$(Zr_{0.05}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	10	CrN	10	250
29	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	AlN	10	250
30	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	$(Al_{0.95}Si_{0.05})N$	10	250
31	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	$(Al_{0.85}Si_{0.15})N$	10	250
32	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	10	CrN	10	250

[0047] 具体的には、上記ＡＩＰ装置のチャンバー内に設置したヒーターで、被処理体である基材の温度を４００℃に加熱し、Ａｒイオンによる基材表面のクリーニングを実施した。このクリーニング条件は、雰囲気：Ａｒ、圧力：０．６Ｐａ、電圧：５００Ｖ、時間：５分とした。

[0048] その後、窒素雰囲気、或いはＣ含有皮膜の場合には窒素＋メタン雰囲気にで、チャンバー内の圧力を４Ｐａにしてアーク放電を放電電流１５０Ａで開始し、合計厚みで約５μｍ（約５０００ｎｍ）の皮膜を基材上に形成した。成膜中は、アース電位に対して基板がマイナス電位となるよう５０Ｖのバイアス電圧を基材に印加した。

[0049] 上記表１において、試験Ｎｏ．５～３２の通り積層型硬質皮膜を形成する場合には、層Ａおよび層Ｂの組成のターゲットを別々の蒸発源に取り付け、基材を搭載したテーブルをＡＩＰ装置内で回転させ、まず層Ａのターゲット

のみを、窒素雰囲気中または窒素＋メタン雰囲気で単独で短時間放電させ、上記中間層の表面または基材表面に層Ａを形成した後、層Ｂのターゲットを放電させ、その後層Ａおよび層Ｂを同時放電させながら、テーブルを回転させることで多層膜を形成した。

[0050] 尚、上記の例では中間層の表面または基材表面に層Ａを形成した後、層Ｂを形成したが、層Ａまたは層Ｂのどちらが基材側に存在しても、性能はほとんど変わらない。

[0051] 多層膜における層Ａの厚み、層Ｂの厚みおよび積層回数は、テーブルの回転速度を変えることで調節した。即ち、回転速度を速くすれば、層Ａの厚み、層Ｂの厚みが薄くなり、積層回数が大きくなり、回転速度を遅くすれば層Ａの厚み、層Ｂの厚みが厚くなり、積層回数が小さくなる。尚、比較例として、表１の試験Ｎｏ．１～４に示すとおり、各種の単層型皮膜についても通常の手順に従って形成した。

[0052] 得られた各種皮膜コーティング超硬合金製ボールについて、下記の条件で摺動試験を実施し、皮膜の耐摩耗性を評価した。このとき、下記プレートとして、スケール付き鋼板の代替にアルミナ板を用いた。ボールの摩耗部分の直径を測定し、その直径に相当する面積を摩耗量として評価した。この摩耗量が０．４μm^2以下のときに耐摩耗性に優れると評価した。

[0053] 摺動試験条件

試験方法：ボールオンプレート型往復摺動

ボール：各種皮膜コーティング超硬合金製ボール

プレート：アルミナ板

垂直荷重：５Ｎ

摺動速度：０．１ｍ／秒

摺動振幅：３０ｍｍ

摺動距離：７２ｍ

温度：室温

[0054] また各硬質皮膜被覆部材について、下記の条件でスクラッチ試験を実施し

、皮膜の靭性を評価した。このとき、圧子の押圧負荷を、下記の荷重増加速度で、０Ｎから１００Ｎの荷重まで増大させながら、皮膜にチッピングが生じる臨界荷重を測定した。臨界荷重測定値が７０Ｎ以上のときに靭性に優れると評価した。

[0055] スクラッチ試験条件

圧子：先端の曲率半径が２００μｍのダイヤモンド圧子

荷重増加速度：１００Ｎ／分

最大荷重：１００Ｎ

圧子移動速度：１０ｍｍ／分

温度：室温

[0056] これらの評価結果を、下記表２に示す。

[0057]

[表2]

試験No.	スクラッチ臨界荷重（N）	摩耗量（μm^2）
1	60	1.00
2	100	0.70
3	60	1.00
4	60	0.60
5	80	0.60
6	80	0.30
7	100	0.10
8	100	0.12
9	100	0.15
10	100	0.15
11	70	0.40
12	70	0.70
13	80	0.60
14	100	0.07
15	80	0.10
16	90	0.15
17	50	0.30
18	80	0.08
19	80	0.60
20	100	0.08
21	100	0.70
22	100	0.08
23	100	0.06
24	100	0.09
25	100	0.06
26	70	0.60
27	80	0.08
28	100	0.05
29	100	0.12
30	100	0.08
31	70	0.70
32	90	0.10

[0058] これらの結果から、次のように考察できる。試験Ｎｏ．６～１１、１４～１６、１８、２０、２２～２５、２７～３０、３２は、層Ａおよび層Ｂの組成が本発明で規定する範囲を満足しているので、良好な耐摩耗性および靭性を発揮していることが分かる。

[0059] これに対し、試験Ｎｏ．１～５、１２、１３、１７、１９、２１、２６、

３１は、本発明で規定する要件のいずれかを満足せず、耐摩耗性および靭性の少なくともいずれかが劣化している。即ち、試験Ｎｏ．１は、従来のＴｉＮ単層膜であり、耐摩耗性および靭性のいずれも劣化している。試験Ｎｏ．２は、従来のＣｒＮ単層膜であり、耐摩耗性が劣化している。

[0060] 試験Ｎｏ．３、４は、層Ａのみからなる単層型皮膜を形成した例であり、耐摩耗性および靭性のいずれも劣化している。試験Ｎｏ．５は、層Ａおよび層Ｂの厚みが薄い例であり、耐摩耗性が劣化している。

[0061] 試験Ｎｏ．１２は、層Ａおよび層Ｂの厚みが厚い例であり、耐摩耗性が劣化している。試験Ｎｏ．１３は、層ＡにおけるＡｌ量が不足している例であり、耐摩耗性が劣化している。試験Ｎｏ．１７は、層ＡにおけるＡｌ量が過剰な例であり、靭性が劣化している。試験Ｎｏ．１９は、層ＡにおけるＡｌ量が不足し、Ｓｉ量が過剰な例であり、耐摩耗性が劣化している。

[0062] 試験Ｎｏ．２１は、層ＡにおけるＴｉ量が過剰であり、且つＡｌ量が不足する例であり、耐摩耗性が劣化している。試験Ｎｏ．２６は、層ＢにおけるＣｒ量が少なく、且つＳｉ量が過剰な例であり、耐摩耗性が劣化している。試験Ｎｏ．３１は、層ＢにおけるＡｌ量が少なく、且つＳｉ量が過剰な例であり、耐摩耗性が劣化している。

[0063] 尚、本実施例では、摺動試験およびスクラッチ試験を室温下で行なって、皮膜の耐摩耗性および靭性を評価したが、温度が例えば、４００～５００℃程度の高温に上昇しても結果に殆ど影響はないものと考えられる。よって、本発明の皮膜は、上記高温での特性にも優れている。

[0064] 実施例２

下記表３に示す組成の積層型の皮膜を、実施例１と同様にして形成した。尚、下記表３の全ての例では、皮膜を形成するに先立ち、厚み５μｍのＣｒＮ膜を中間層として形成した。尚、表３のＮｏ．７の皮膜は表１のＮｏ．２２と同じである。また、表３のＮｏ．１０の皮膜は表１のＮｏ．２７、表３のＮｏ．１２の皮膜は表１のＮｏ．２８、表３のＮｏ．１４の皮膜は表１のＮｏ．２５、表３のＮｏ．１６の皮膜は表１のＮｏ．３０と、それぞれ同じ

である。

[0065] 得られた各種皮膜の総ＡｌＩ原子比は、各層の組成と表３に示す格子定数と各層の厚みから、前述の方法で求めた。この総ＡｌＩ原子比を表３に示す。また得られた各種皮膜コーティング超硬合金製ボールについて、実施例１と同様にして摺動試験を実施し、皮膜の耐摩耗性を評価した。更に各硬質皮膜被覆部材について、実施例１と同様にしてスクラッチ試験を実施し、皮膜の靭性を評価した。これらの結果を表４に示す。

[0066]

[表3]

試験No.	層A			層B			総Al原子比	積層回数（回）
	組成(原子比)	格子定数(nm)	層厚み(nm)	組成(原子比)	格子定数(nm)	層厚み(nm)		
1	$(Al_{0.7}Cr_{0.3})N$	0.4126	20	CrN	0.414	5	0.56	200
2	$(Al_{0.7}Cr_{0.3})N$	0.4126	20	CrN	0.414	10	0.47	167
3	$(Al_{0.7}Cr_{0.3})N$	0.4126	20	CrN	0.414	20	0.35	125
4	$(Al_{0.7}Cr_{0.3})N$	0.4126	20	CrN	0.414	40	0.23	83
5	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	20	CrN	0.414	10	0.33	167
6	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	10	CrN	0.414	5	0.33	333
7	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.40}Si_{0.05})N$	0.43386	10	CrN	0.414	10	0.24	250
8	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.40}Si_{0.05})N$	0.43386	10	CrN	0.414	5	0.33	333
9	$(Ti_{0.03}Al_{0.52}Cr_{0.40}Si_{0.05})N$	0.43386	20	CrN	0.414	5	0.40	200
10	$(Ti_{0.03}Zr_{0.02}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	0.41416	10	CrN	0.414	10	0.25	250
11	$(Ti_{0.03}Zr_{0.02}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	0.41416	20	CrN	0.414	10	0.33	167
12	$(Zr_{0.05}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	0.41515	10	CrN	0.414	10	0.25	250
13	$(Zr_{0.05}Al_{0.5}Cr_{0.45})N$	0.41515	20	CrN	0.414	5	0.40	200
14	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	10	$(Cr_{0.95}Si_{0.05})N$	0.414	10	0.25	250
15	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	20	$(Cr_{0.9}Si_{0.1})N$	0.414	10	0.33	167
16	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	10	$(Al_{0.95}Si_{0.05})N$	0.412	10	0.25	250
17	$(Al_{0.5}Cr_{0.5})N$	0.413	10	$(Al_{0.95}Si_{0.05})N$	0.412	5	0.33	333

[0067]

[表4]

試験No.	スクラッチ臨界荷重(N)	摩耗量(μm^2)
1	90	0.15
2	100	0.05
3	100	0.04
4	80	0.2
5	90	0.05
6	90	0.05
7	100	0.08
8	100	0.05
9	100	0.04
10	80	0.12
11	80	0.06
12	100	0.13
13	100	0.05
14	100	0.14
15	100	0.04
16	100	0.08
17	100	0.05

[0068] 表３および表４の結果から、次のように考察できる。表３のＮｏ．１～１７のいずれも、層Ａと層Ｂの各層における元素の比率が規定範囲内にあると共に、総ＡｌＩ原子比が好ましい範囲内にある。その結果、良好な耐摩耗性および靭性を発揮していることが分かる。この様に総ＡｌＩ原子比が好ましい範囲内にあるため、摩耗量が０．２０μｍ²以下であって良好な靭性を示していることがわかる。特に、総ＡｌＩ原子比が０．３５以上０．５５以下の範囲内にある例は、摩耗量０．１０μｍ²以下を達成でき、十分に優れた靭性を示すことがわかる。

[0069] 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、２０１４年９月２４日出願の日本特許出願（特願２０１４－１９３８８５）、２０１４年１２月２６日出願の日本特許出願（特願２０１４－２６６４８７）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

[0070] 本発明の積層型硬質皮膜は耐摩耗性及び靭性がより高められており、超硬合金、サーメット、高速度工具鋼または合金工具鋼等を基材とする治工具や、成形用金型として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 組成の異なる層Ａと層Ｂが積層されてなる積層型硬質皮膜であって、

上記層Ａが、

（$Ti_aCr_bAl_cSi_d$）（C_xN_{1-x}）からなり、

Ｔｉ、Ｃｒ、Ａｌ、ＳｉおよびＣの原子比を、夫々ａ、ｂ、ｃ、ｄおよびｘとしたとき、０≦ａ≦０．１０、０．１０≦ｂ≦０．５０、０．５０≦ｃ≦０．９０、０≦ｄ≦０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、０≦ｘ≦０．５、

の関係を満足すると共に、

上記層Ｂが、

（Cr_eSi_{1-e}）（C_yN_{1-y}）からなり、

ＣｒおよびＣの原子比を、夫々ｅおよびｙとしたとき、

０．９０≦ｅ≦１．０、０≦ｙ≦０．５、

の関係を満足するか、または、

（Al_fSi_{1-f}）（C_zN_{1-z}）からなり、

ＡｌおよびＣの原子比を、夫々ｆおよびｚとしたとき、

０．９０≦ｆ≦１．０、０≦ｚ≦０．５、

の関係を満足し、

前記層Ａおよび層Ｂの厚みが各々２～１００ｎｍであり、夫々交互に積層したものであることを特徴とする積層型硬質皮膜。

[請求項2] 前記層Ａと前記層ＢのＴｉ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｓｉの合計量に占めるＡｌの原子比が０．２０～０．６０の範囲にある請求項１に記載の積層型硬質皮膜。

[請求項3] 前記層Ａ中のＴｉの少なくとも一部をＺｒで置換したものである請求項１または２に記載の積層型硬質皮膜。

[請求項4] 請求項１または２に記載の積層型硬質皮膜を基材表面に有する成形用金型。

[請求項5] 請求項３に記載の積層型硬質皮膜を基材表面に有する成形用金型。

[請求項6] 前記積層型硬質皮膜と前記基材の間に、ＣｒＮの中間層を厚み３～１０μｍで有するものである請求項４に記載の成形用金型。

[請求項7] 前記積層型硬質皮膜と前記基材の間に、ＣｒＮの中間層を厚み３～１０μｍで有するものである請求項５に記載の成形用金型。

[請求項8] 鉄鋼材料の熱間成形に用いられるものである請求項６に記載の成形用金型。

[請求項9] 鉄鋼材料の熱間成形に用いられるものである請求項７に記載の成形用金型。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/06(2006.01)i, *B21D37/01*(2006.01)i, *B21D37/20*(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)
C23C14/06, B21D37/01, B21D37/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X A	JP 2007-111815 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), claims; paragraph [0015]; examples (Family: none)	1-3 4-9
X A	JP 2010-115739 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; examples (Family: none)	1-2 3-9

☒ 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
17 December 2015 (17.12.15)	28 December 2015 (28.12.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/083361 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), example 9 & US 2009/0123737 A1 table 1; example 9	1-2 3-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７６２０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/06(2006.01)i, B21D37/01(2006.01)i, B21D37/20(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.　C23C14/06, B21D37/01, B21D37/20

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
X A	JP 2007-111815 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2007.05.10, 特許請求の範囲、[0015]、実施例（ファミリーなし）	1-3 4-9
X A	JP 2010-115739 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2 3-9
X A	WO 2007/083361 A1 (三菱重工業株式会社) 2007.07.26, 実施例９ & US 2009/0123737 A1 Table1 Example9	1-2 3-9

☐　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
１７．１２．２０１５	２８．１２．２０１５

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）　４Ｇ　４６６０
立木　林
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６