

(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
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074418 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 16/38 (2006.01) **B32B 9/00** (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) **C23C 16/50** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037370

(22) 国際出願日: 2017年10月16日(16.10.2017)

(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 2016-205202 2016年10月19日(19.10.2016) JP

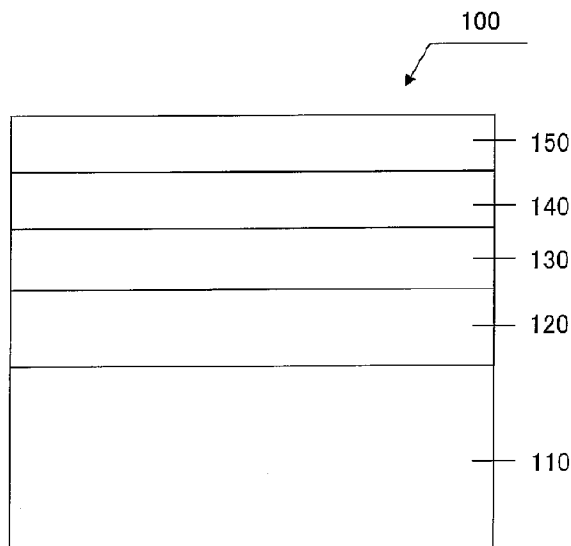
(71) 出願人: 国立大学法人名古屋大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 Aichi (JP).

株式会社片桐エンジニアリング(KATAGIRI ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2300003 神奈川県横浜市鶴見区尻手3-5-34 Kanagawa (JP). 公益財団法人名古屋産業振興公社(NAGOYA INDUSTRIES PROMOTION CORPORATION) [JP/JP]; 〒4640856 愛知県名古屋市千種区吹上二丁目6番3号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 堀 勝(HORI Masaru); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 田 昭治(DEN Shoji); 〒2300003 神奈川県横浜市鶴見区尻手3-5-34 株式会社片桐エンジニアリング内 Kanagawa (JP). 山川 晃司(YAMAKAWA Koji); 〒2300003 神奈川県横浜市鶴見区尻手3-5-34 株式会社片桐エンジニアリン

(54) Title: cBN MOLDING AND METHOD FOR MANUFACTURING cBN FILM

(54) 発明の名称: cBN形成体およびcBN膜の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a cBN molding and a method for manufacturing a cBN film whereby a cBN film having high adhesion between a base material and the cBN film is formed with high efficiency. [Solution] A method for manufacturing a cBN film has a boron layer forming step for forming a boron layer 130 on a substrate 110, a mixed layer forming step for forming a mixed layer 140 containing boron atoms and nitrogen atoms on the boron layer 130, and a cBN film forming step for forming a cBN film 150 on the mixed layer 140. In the boron layer forming step, the mixed



グ内 Kanagawa (JP). 山本 博之(YAMAMOTO Hiroyuki); 〒2300003 神奈川県横浜市鶴見区尻手 3-5-34 株式会社片桐エンジニアリング内 Kanagawa (JP). 高島 成剛(TAKASHIMA Seigo); 〒4640856 愛知県名古屋市中区千種区吹上二丁目 6 番 3 号 公益財団法人名古屋産業振興公社内 Aichi (JP). 野々山 芳明(NONUYAMA Yoshiaki); 〒4640856 愛知県名古屋市中区千種区吹上二丁目 6 番 3 号 公益財団法人名古屋産業振興公社内 Aichi (JP).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

- (74) 代理人：一色 昭則(ISSHIKI Akinori); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 2 丁目 1 8 番 2 5 号 丸の内 K S ビル 1 6 階 Aichi (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, 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, 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).

layer forming step, and the cBN film forming step, film formation is performed in a state in which a plasma is generated. In the mixed layer forming step, a noble gas, nitrogen gas, and a gas including boron atoms are supplied to the substrate 110. The flow rate of nitrogen gas is increased while the combined total of the flow rate of nitrogen gas and the flow rate of the noble gas is held constant, and a mixed layer 140 in which the ratio of nitrogen atoms increases progressively away from the substrate 110 is formed.

(57) 要約：【課題】 基材と cBN 膜との間の密着性の高い cBN 膜を高効率に成膜する cBN 膜の製造方法および cBN 形成体を提供することである。【解決手段】 cBN 膜の製造方法は、基板 110 の上にホウ素層 130 を形成するホウ素層形成工程と、ホウ素層 130 の上にホウ素原子と窒素原子とを含有する混合層 140 を形成する混合層形成工程と、混合層 140 の上に cBN 膜 150 を形成する cBN 膜形成工程と、を有する。ホウ素層形成工程および混合層形成工程および cBN 膜形成工程では、プラズマを発生させた状態で成膜を行う。混合層形成工程では、ホウ素原子を含むガスと窒素ガスと希ガスとを基板 110 に供給する。そして、窒素ガスの流量と希ガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させ、基板 110 から遠ざかるほど窒素原子の割合の多い混合層 140 を形成する。

明 細 書

発明の名称： c B N形成体およびc B N膜の製造方法

技術分野

[0001] 本明細書の技術分野は、基材に形成したc B N形成体およびc B N膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 立方晶窒化ホウ素（c B N）は、高硬度、低摩擦性、耐摩擦性、高耐熱性を有する。そのため、c B Nの技術は種々の機械への応用が期待されている。例えば、ドリルやエンドミル等の工具の表面にc B Nを成膜するとよい。また、ピストンリングやボア等の相手部材と摺動する摺動部品の表面にc B Nを成膜することが考えられる。

[0003] これまで、c B Nを成膜するために、プラズマCVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、HCD法等が検討されてきた。これらの従来技術においては、反応に寄与する粒子の粒子密度（例えば、プラズマ密度）がそれほど高くなかった。そのため、成膜反応性が低かったり、成膜速度が遅いという課題があった（特許文献1の段落[0003]参照）。したがって、特許文献1には、電子ビーム励起プラズマによって、低温かつ高プラズマ密度の環境下でc B Nを成膜する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-227593号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、高効率にc B N膜を成膜できたとしても、c B N膜の内部には大きな内部応力が残留している。c B N膜の成膜に、イオンボンバードを用いているためである。その結果、c B N膜と基材との密着性が十分ではない。そのため、基材とc B N膜との間の密着性の高いc B N膜を高効率に成膜す

ることが好ましい。

[0006] 本明細書の技術は、前述した従来の技術が有する問題点を解決するためになされたものである。その課題とは、基材と c B N 膜との間の密着性の高い c B N 膜を高効率に成膜する c B N 膜の製造方法および c B N 形成体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 第 1 の態様における c B N 膜の製造方法は、基板の上にホウ素層を形成するホウ素層形成工程と、ホウ素層の上にホウ素原子と窒素原子とを含有する混合層を形成する混合層形成工程と、混合層の上に c B N 膜を形成する c B N 膜形成工程と、を有する。ホウ素層形成工程および混合層形成工程および c B N 膜形成工程では、プラズマを発生させた状態で成膜を行う。混合層形成工程では、ホウ素原子を含むガスと窒素ガスと希ガスとを基板に供給する。そして、窒素ガスの流量と希ガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させ、基板から遠ざかるほど窒素原子の割合の多い混合層を形成する。

[0008] この c B N 膜の製造方法においては、膜厚の十分なホウ素層を形成するとともに、基材から遠ざかるほど窒素原子の割合の多い混合層を形成する。つまり、ホウ素層および混合層が基板からの応力を緩和する。また、混合層において、ホウ素原子と窒素原子との混合比が徐々に変化する。そのため、c B N 膜は、基材との密着性がよい。また、c B N 膜を効率よく製造することができる。

[0009] 第 2 の態様における c B N 膜の製造方法においては、混合層形成工程では、ホウ素原子を含むガスの流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させる。

[0010] 第 3 の態様における c B N 膜の製造方法においては、ホウ素層形成工程および混合層形成工程および c B N 膜形成工程では、0.01 Pa 以上 1 Pa 以下の内圧下でプラズマを発生させる。

[0011] 第 4 の態様における c B N 膜の製造方法においては、ホウ素層形成工程で

は、2 a t %以上6 a t %以下のチタンを含有するホウ素層を形成する。混合層形成工程では、2 a t %以上6 a t %以下のチタンを含有する混合層を形成する。

[0012] 第5の態様におけるc B N膜の製造方法においては、混合層形成工程では、1 n mあたり0. 3 a t %以上0. 6 a t %以下の割合で窒素原子の組成を増加させて混合層を形成する。

[0013] 第6の態様におけるc B N形成体は、基材と、基材の上のホウ素層と、ホウ素層の上の混合層と、混合層の上のc B N層と、を有する。ホウ素層の膜厚は、2 0 0 n m以上5 0 0 n m以下である。混合層の窒素原子の組成が、基材から1 n m遠ざかるごとに0. 3 a t %以上0. 6 a t %以下の割合で増加している。混合層は、ホウ素原子と窒素原子とを含む層である。基材から遠ざかるほど窒素原子の割合が多い。

[0014] ここで、c B N形成体は、c B Nを表面に形成されたドリルおよびエンドミル等の工具と、c B Nを表面に形成されたシリンダー等の摺動部品と、を含む。

発明の効果

[0015] 本明細書では、基材とc B N膜との間の密着性の高いc B N膜を高効率に成膜するc B N膜の製造方法およびc B N形成体が提供されている。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]第1のc B N形成体の概略構成を示す図である。

[図2]第2のc B N形成体の概略構成を示す図である。

[図3]第1の実施形態におけるc B N膜の製造方法に用いられるプラズマ処理装置の概略構成を示す図である。

[図4]実施例1におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。

[図5]実施例1におけるX P Sによる解析結果を示すグラフである。

[図6]図5の拡大図である。

[図7]実施例1における走査型電子顕微鏡で撮影したサンプルの断面写真である。

。

[図8]実施例2におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。

[図9]実施例3におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。

[図10]実施例4におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。

[図11]実施例4におけるXPSの解析結果を示すグラフである。

[図12]実施例1におけるホウ素層の膜厚とcBN形成体の圧縮応力との関係を示すグラフである。

[図13]チャンバーコイルの電流値とプラズマ状態とサンプルの性能との関係を示す表である。

[図14]実施例1から実施例4までの結果をまとめた表である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、具体的な実施形態について、cBN形成体およびcBN膜の製造方法を例に挙げて図を参照しつつ説明する。

[0018] (第1の実施形態)

第1の実施形態について説明する。

[0019] 1. cBN形成体

1-1. 第1のcBN形成体

図1は、第1のcBN形成体100の概略構成を示す図である。cBN形成体100は、基板110と、下地層120と、ホウ素層130と、混合層140と、cBN膜150と、を有する。

[0020] 基板110は、上層を支持するための基材である。基板110の材質は、例えば、鉄鋼、超硬合金等の金属もしくは合金である。

[0021] 下地層120は、基板110に含有される金属がホウ素層130より上層に拡散することを防止するための層である。下地層120は、例えば、TiN層である。下地層120の膜厚は、例えば、500nm以上5000nm

以下である。

[0022] ホウ素層 130 は、ホウ素から成る層である。ホウ素層の膜厚は、例えば、200 nm 以上 500 nm 以下である。

[0023] 混合層 140 は、ホウ素原子 (B) と窒素原子 (N) とが混合した状態で積層された BN 混合層である。つまり、混合層 140 は、ホウ素原子と窒素原子とを含有する。混合層 140 においては、基板 110 から遠ざかるほど窒素原子 (N) の割合が多い。混合層における窒素原子の増加の割合は、0.3 at % 以上 0.6 at % 以下の範囲内であるとよい。混合層 140 の膜厚は、例えば、20 nm 以上 200 nm 以下である。

[0024] cBN 膜 150 は、立方晶窒化ホウ素を主成分とする膜である。cBN 膜 150 は、実際には、混合層 140 から遠ざかるほど cBN の成分が多い膜である。cBN 膜 150 における混合層 140 の付近においては、hBN の成分がある程度混じっている。cBN 膜 150 の膜厚は、例えば、100 nm 以上 500 nm 以下である。もちろん、これ以外の膜厚であってもよい。

[0025] 1-2. 第2のcBN形成体

図2は、第2のcBN形成体200の概略構成を示す図である。cBN形成体200は、基板210と、ホウ素層130と、混合層140と、cBN膜150と、を有する。基板210はSi基板である。基板210は、もちろん金属を含有していない。そのため、cBN形成体200は、金属原子の拡散を防止する下地層120を形成しなくてもよい。

[0026] 2. cBN形成体の製造装置

図3は、本実施形態のcBN膜の製造方法に用いられるプラズマ処理装置1000の概略構成を示す図である。プラズマ処理装置1000は、電子ビーム励起プラズマ発生装置である。プラズマ処理装置1000は、電子ビームを用いて原子および分子を励起させてプラズマを発生させるとともに、電子ビームの電圧値および電流値を調整することによりプラズマを制御する。そして、プラズマ処理装置1000は、基板110等の上にcBN膜150等を成膜する。

- [0027] プラズマ処理装置1000は、放電部1100と、加速部1200と、プラズマ処理部1300と、を有する。放電部1100と、加速部1200と、プラズマ処理部1300とは、プラズマ処理装置1000の内部に配置されている。
- [0028] 放電部1100は、放電により1次プラズマを発生させるためのものである。この1次プラズマは、成膜に直接用いられることはない。放電部1100は、第1室1101と、第2室1102と、を有する。第1室1101は、プラズマ処理部1300から最も遠い位置に配置されている。第2室1102は、第1室1101と加速部1200との間の位置に配置されている。
- [0029] 第1室1101は、LaB₆カソード1110と、タングステンフィラメント1120と、希ガス供給口1130と、を有している。LaB₆カソード1110は、電子を放出させるための電子源である。タングステンフィラメント1120は、LaB₆カソード1110を加熱するためのものである。希ガス供給口1130は、Ar等の希ガスを第1室1101に導入するためのものである。
- [0030] また、放電部1100は、直流電源1140と、定電流電源1150と、を有する。直流電源1140は、タングステンフィラメント1120に電圧を印加するためのものである。このタングステンフィラメント1120への電圧の印加により、タングステンフィラメント1120は発熱する。そして、その熱がLaB₆カソード1110に伝達され、LaB₆カソード1110は熱電子を放出する。定電流電源1150は、後述する第1電極E1および第2電極E2に電位を付与するためのものである。定電流電源1150による電位の付与の結果、LaB₆カソード1110と第1電極E1との間に電圧が印加される。これにより、LaB₆カソード1110と第1電極E1との間で放電が生じ、1次プラズマが発生する。また、定電流電源1150と第1の電極E1との間には抵抗1151があるため、第1電極E1と第2電極E2との間に電圧が印加される。そのため、LaB₆カソード1110と第2電極E2との間で放電が生じる。すなわち、第1室1101で生じたプラズマ

は、速やかに第2室1102にも移行する。

[0031] 加速部1200は、後述する第2電極E2と第3電極E3との間に電圧を印加することにより、1次プラズマから電子を引き出すとともに電子を加速するためのものである。加速部1200は、第3室1201と、排気口1210と、コイル1220と、定電圧電源1230と、を有する。第3室1201は、電子を加速する部屋である。排気口1210は、第3室1201からガスを排気するためのものである。そして、プラズマ処理部1300の原料ガスが、放電部1100へ逆流しないようにするためのものである。コイル1220は、電子ビームを収束させるためのものである。定電圧電源1230は、電子を加速する加速電圧を調整するためのものである。定電圧電源1230は、プラズマ処理部1300で発生させるプラズマのガスと反応しやすいエネルギーまで電子を加速する。プラズマのガスと反応しやすいエネルギーとは、プラズマのガスに対して、衝突断面積が最大となる電子のエネルギーおよびそのエネルギーに近いエネルギーである。そのため、プラズマ処理部1300の内部のガスの種類に応じて、定電圧電源1230は電圧を調整する。

[0032] プラズマ処理装置1000は、第1電極E1と、第2電極E2と、第3電極E3と、を有する。第1電極E1と、第2電極E2と、第3電極E3とは、その中心付近に貫通孔を有している。そのため、電子等の粒子は、これらの貫通孔を通過することができる。第1電極E1および第2電極E2は、第1室1101および第2室1102の内部に1次プラズマを発生させるためのものである。第2電極E2および第3電極E3は、第3室1201において電子を加速するためのものである。第1電極E1は、第1室1101と第2室1102とを区画している。第2電極E2は、第2室1102と第3室1201とを区画している。第3電極E3は、第3室1201とプラズマ処理部1300との間に位置している。

[0033] プラズマ処理部1300は、基板110等の上に各層を成膜するためのものである。プラズマ処理部1300は、反応室1301と、載置台1310

と、加熱器1320と、チャンバーコイル1330と、原料ガス供給口1340と、排気口1350と、電圧印加部1360と、を有する。

[0034] 反応室1301は、内部でプラズマを発生させるとともに基板110等に各層を成膜するためのものである。載置台1310は、基板110等を載置するためのサセプターである。加熱器1320は、載置台1310を加熱するためのものである。これにより、基板110は加熱される。チャンバーコイル1330は、反応室1301の内部で好適なプラズマを維持するためのものである。原料ガス供給口1340は、反応室1301の内部に原料ガスを供給するためのものである。排気口1350は、反応室1301からガスを排気するためのものである。高周波電源1360は、載置台1310にバイアスを印加するためのものである。これにより、基板110等に電位が付与されることとなる。高周波電源1360は、例えば、13.56MHzのサイン波を載置台1310に印加することができる。この高周波バイアスにより、プラズマ中のイオンは、基材に向かって突入する。

[0035] また、加速部1200で加速された電子は、反応室1301のプラズマにある程度吸収されるものの、基板110に到達する。つまり、電子ビームの一部は、基板110に照射されることとなる。

[0036] 3. cBN形成体の製造方法（cBN膜の製造方法）

ここで、cBN膜の製造方法について説明する。本実施形態のcBN膜の製造方法は、下地層形成工程と、ホウ素層形成工程と、混合層形成工程と、cBN膜形成工程と、を有する。ホウ素層形成工程および混合層形成工程およびcBN膜形成工程では、プラズマ処理装置1000の内部でプラズマを発生させた状態で成膜を実施する。cBN膜形成工程では、基板の中心の直上20mmの位置におけるプラズマの電子密度を $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上とする。本実施形態では、この基板の中心の真上20mmの位置はプラズマの中心である。また、その電子密度は $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるとよい。また、ホウ素層形成工程および混合層形成工程およびcBN膜形成工程では、0.01Pa以上1Pa以下の内圧下でプラズマを発生させる。

[0037] 3-1. 基材準備工程

まず、基材を準備する。基材は基板110または基板210である。もしくはこれら以外の材料であってもよい。ここでは、基材として基板110を用いる場合について説明する。

[0038] 3-2. 下地層形成工程

次に、基板110の上に下地層120を形成する。ここでは下地層120としてTiN層を形成する。そのために、例えば、反応性スパッタリング法を用いるとよい。もちろん、その他の方法を用いてもよい。この段階では、基板110は、プラズマ処理装置1000の外部にある。

[0039] 3-3. ホウ素層形成工程

次に、下地層120を形成済みの基板110をプラズマ処理装置1000の載置台1310の上に配置する。プラズマ処理装置1000の内圧は0.01Pa以上1Pa以下の範囲内である。このときの基板110の温度は250℃以上400℃以下である。基板110はプラズマにより加熱されているためである。そして、N₂を供給せずにB₂H₆を供給する。これにより、基板110の上の下地層120の上にホウ素層130を形成する。そして、ホウ素層130の膜厚を、200nm以上500nm以下とする。

[0040] 3-4. 混合層形成工程（BN混合層形成工程）

次に、ホウ素層130の上にホウ素原子と窒素原子とを含有する混合層140を形成する。このとき、B₂H₆とN₂とArとを基板に向けて供給する。窒素ガスの流量とArの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させる。これにより、好適な混合層140を成膜することができる。このようにして、基板110から遠ざかるほど窒素原子の割合が多い混合層140を形成する。ホウ素原子を含むガス（B₂H₆）の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させるとよい。混合層140を好適に成膜することができるからである。なお、N₂の供給量は、供給開始時から時間の経過とともにステップ状に増やしていく。基板110の温度は300℃以上450℃以下である。

[0041] 3-5. cBN膜形成工程

次に、混合層140の上にcBN膜150を形成する。このときの基板110の温度は350℃以上800℃以下である。

[0042] 4. 本実施形態の効果

本実施形態では、ホウ素層130および混合層140を好適なプラズマ密度で成膜する。そのため、基材からcBN膜150にかけて残留応力が緩和されている。そして、cBN膜150が基材に十分強固に密着しているcBN形成体100が製造される。

[0043] 5. 変形例

5-1. チタン

ホウ素層130は、2at%以上6at%以下のチタンを含有してもよい。そのため、ホウ素層形成工程では、2at%以上6at%以下のチタンを含有するホウ素層を形成する。混合層140は、2at%以上6at%以下のチタンを含有してもよい。そのため、混合層形成工程では、2at%以上6at%以下のチタンを含有する混合層を形成する。

[0044] 5-2. 混合層

混合層140では、窒素原子の組成が、基板110から1nm遠ざかるごとに0.3at%以上0.6at%以下の割合で増加している。そのため、混合層形成工程では、1nmあたり0.3at%以上0.6at%以下の割合で窒素原子の組成を上昇させて混合層を形成する。

[0045] 5-3. 基材

本実施形態の基材は、基板110もしくは基板210である。基材は、もちろん、工具や摺動部材そのものであってもよい。つまり、本実施形態の技術を用いることにより、ドリルやエンドミル等の工具の表面にcBN膜を成膜することができる。また、ピストンリングやボア等の摺動部材の表面にcBN膜を成膜することができる。つまり、cBN形成体100、200は、工具および摺動部品を含む。

[0046] 5-4. 下地層形成工程

本実施形態の製造方法は、基板 110 の上に cBN 膜 150 を成膜する方法である。しかし、基板 210 の上に cBN 膜 150 を成膜してもよい。基板 210 は Si 基板であるため、金属原子の拡散を防止する下地層 120 を成膜する必要はない。つまりこの場合、下地層形成工程については実施しなくてよい。

[0047] 5-5. 希ガス

プラズマ処理装置 1000 の内部に供給するガスは、Ar の他にその他の希ガスを用いることができる。

[0048] 5-6. 組み合わせ

上記の変形例を自由に組み合わせてもよい。

[0049] 6. 本実施形態のまとめ

本実施形態の cBN 形成体 100 は、十分に膜厚の厚いホウ素層 130 と、混合層 140 と、cBN 膜 150 と、を有する。ホウ素層 130 が十分な膜厚を有するとともに混合層 140 が存在するため、密着性の高い cBN 膜 150 を成膜することができる。

実施例

[0050] 1. 基材の種類

基材として、Si 基板、鉄鋼、超硬合金を用いた。鉄鋼は SKH51 (JIS) である。超硬合金は H10 (JIS) である。

[0051] 2. プラズマ処理装置における製造条件

プラズマ処理装置 1000 における条件は次のようであった。定電流電源 1150 における放電電流は 15 A から 20 A の間であった。加速部 1200 における加速電圧は 85 V から 105 V の間であった。その周波数は 50 kHz であった。デューティー比は 60 % から 80 % の間であった。混合層形成時における反応室 1301 の内圧は 0.09 Pa であった。cBN 膜形成時における反応室 1301 の内圧は 0.13 Pa であった。チャンバーコイル 1330 に 15 A から 60 A までの範囲の電流を流した。反応室 1301 の内部で発生するプラズマの電子温度は、基板の中心の直上 20 mm の位

置で5.0 eV以上6.1 eV以下であった。そのプラズマの電子密度は、基板の中心の直上20 mmの位置で $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。ここで、プラズマの電子密度は、加速部1200で加速された電子からの寄与を含んでいない。加速部1200で加速された電子は、プラズマ内の電子に比べて十分に運動量が高いため、プラズマ内の電子と明確に区別できるからである。

[0052] 3. 実施例1 (Si基板)

3-1. サンプルの製作

図4は、実施例1におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。まず、Si基板にArプラズマ処理を実施した。Si基板のバイアス電圧は-102 Vであった。この際に与えた高周波電力は20 Wであった。プラスに帯電しているArイオンは、負の電位を与えられているSi基板に向かって衝突する。これにより、Si基板の表面の炭化物や酸化膜が除去される。このようにして、Si基板の表面は洗浄される。

[0053] 次に、Si基板の上にホウ素層を成膜した。 B_2H_6 を H_2 で10%に希釈した混合ガスを30 sccmの流量でSi基板に供給した。放電を安定させるためのArの流量は20 sccmであった。チャンバーコイル1330に流した電流は15 Aであった。Si基板のバイアス電圧は-103 Vであった。その高周波電力は20 Wであった。基板温度は286℃であった。処理時間は10分であった。

[0054] 次に、ホウ素層の上に混合層を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量を30 sccmとしつつ、 N_2 の流量を1分あたり1 sccmずつ上昇させた。一方、Arの流量を20 sccmから1分あたり1 sccmずつ減少させた。つまり、窒素ガスの流量とArガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。また、ホウ素原子を含むガスの流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。なお、上記のガスの流量については時間の経過に対してステップ状に変化させている。チャンバーコイル1330の電流値は15 Aであった。Si基板のバイアス電圧は-135 Vか

ら－１３２Ｖの間であった。その高周波電力は４０Ｗであった。基板温度は３７１℃であった。処理時間は５分であった。

[0055] そして、混合層の上にｃＢＮ膜を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量は３０ｓｃｃｍであった。 N_2 の流量は６０ｓｃｃｍであった。チャンバーコイル１３３０の電流値は５０Ａであった。Ｓｉ基板のバイアス電圧は－１１７Ｖであった。その高周波電力は４０Ｗであった。基板温度は３９３℃であった。処理時間は１０分であった。

[0056] ３－２．物性値

ｃＢＮ膜におけるｃＢＮ比率は０．８２であった。ｃＢＮ比率は $cBN / (cBN + hBN)$ である。ｃＢＮ比率についてはＦＴＩＲにより測定した。ビッカース硬さは３７１０Ｈｖであった。その際にナノインデント（エリオニクス社製 ＥＮＴ－１１００ａ）を用いた。また、ｃＢＮの剥離は生じなかった。ｃＢＮの剥離強度は３４０．３ｍＮであった。剥離強度はマイクロクラッチ（レスカ社製 ＣＳＲ－２０００）により測定した（ＪＩＳ Ｒ－３２５５）。なお、その他の実施例においても、共通の物性値の測定方法を用いている。

[0057] 基材	Ｓｉ基板
ｃＢＮ比率	０．８２
ナノインデント硬さ	$4.01 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$
ビッカース硬さ	３７１０Ｈｖ
剥離強度	３４０．３ｍＮ

[0058] 図５は、ＸＰＳによる解析結果を示すグラフである。図５の横軸は、Ａｒプラズマ処理によりサンプルを削った削り時間（分）である。図５の縦軸は、元素の割合である原子数濃度（％）を示している。つまり、図５は、Ａｒプラズマによりサンプルを表面から削っていった場合に、表出する面の元素の割合（％）をプロットしたものである。図５に示すように、表面は、ホウ素原子と窒素原子とがほぼ同数であるが、混合層およびホウ素層に向かうにつれてホウ素原子が増加し、窒素原子が減少する。

[0059] 図6は、図5の拡大図である。図6に示すように、cBN層と、混合層と、ホウ素層とをある程度区別することができる。

[0060] 図7は、走査型電子顕微鏡で撮影したサンプルの断面写真である。図7に示すように、各層の境界線を観察することができる。ここで、混合層とcBN膜との合計の膜厚は414nmであった。ホウ素層の膜厚は218nmであった。

[0061] 4. 実施例2（鉄鋼）

4-1. サンプルの製作

図8は、実施例2におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。まず、ホローカソード型イオンプレーティング法により鉄鋼（SKH51）の上にTiN層を成膜した。その後、TiN層を成膜済みの鉄鋼をプラズマ処理装置1000の載置台1310の上に載置した。

[0062] 次に、鉄鋼にArプラズマ処理を実施した。鉄鋼に与えたバイアス電圧は-110Vであった。その際の高周波電力は20Wであった。これにより、鉄鋼のTiN層の表面は洗浄される。

[0063] 次に、TiN層の上にホウ素層を成膜した。 B_2H_6 を H_2 で10%に希釈した混合ガスを30sccmの流量で鉄鋼に供給した。放電を安定させるためのArの流量は20sccmであった。チャンバーコイル1330に流した電流は15Aであった。鉄鋼に与えたバイアス電圧は-105Vであった。その高周波電力は20Wであった。鉄鋼の温度は274℃であった。処理時間は10分であった。

[0064] 次に、ホウ素層の上に混合層を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量を30sccmとしつつ、 N_2 の流量を1分あたり1sccmずつ上昇させた。一方、Arの流量を20sccmから1分あたり1sccmずつ減少させた。つまり、窒素ガスの流量とArガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。また、ホウ素原子を含むガスの流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。なお、上記のガスの流量については時間の経過に対してステップ状に変化させている。チャンバーコイル1

330の電流値は15Aであった。鉄鋼のバイアス電圧は−136Vから−133Vの間であった。その高周波電力は40Wであった。鉄鋼の温度は398℃であった。処理時間は5分であった。

[0065] そして、混合層の上にcBN膜を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量は30sccmであった。 N_2 の流量は60sccmであった。チャンバーコイル1330の電流値は50Aであった。鉄鋼のバイアス電圧は−110Vであった。その高周波電力は40Wであった。基板温度は433℃であった。処理時間は10分であった。

[0066] 4-2. 物性値

cBN膜におけるcBN比率は0.71であった。ビッカース硬さは4380Hvであった。また、cBNの剥離は生じなかった。cBNの剥離強度は345.7mNであった。

[0067] 基材	鉄鋼
cBN比率	0.71
ナノインデント硬度	$4.74 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$
ビッカース硬さ	4380Hv
剥離強度	345.7mN

[0068] 5. 実施例3（超硬合金）

5-1. サンプルの製作

図9は、実施例3におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。まず、ホローカソード型イオンプレーティング法により超硬合金（H10：使用分類記号）の上にTiN層を成膜した。この後、TiN層を成膜済みの超硬合金をプラズマ処理装置1000の載置台1310の上に載置した。

[0069] 次に、超硬合金にArプラズマ処理を実施した。超硬合金に与えたバイアス電圧は−102Vであった。その際の高周波電力は20Wであった。これにより、超硬合金のTiN層の表面は洗浄される。

[0070] 次に、TiN層の上にホウ素層を成膜した。 B_2H_6 を H_2 で10%に希釈し

た混合ガスを30 s c c mの流量で超硬合金に供給した。放電を安定させるためのA rの流量は20 s c c mであった。チャンバーコイル1330に流した電流は15 Aであった。超硬合金に与えたバイアス電圧は-109 Vであった。その高周波電力は20 Wであった。超硬合金の温度は371℃であった。処理時間は10分であった。

[0071] 次に、ホウ素層の上に混合層を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量を30 s c c mとしつつ、 N_2 の流量を1分あたり1 s c c mずつ上昇させた。一方、A rの流量を20 s c c mから1分あたり1 s c c mずつ減少させた。つまり、窒素ガスの流量とA rガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。また、ホウ素原子を含むガスの流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させた。なお、上記のガスの流量については時間の経過に対してステップ状に変化させている。チャンバーコイル1330の電流値は15 Aであった。超硬合金のバイアス電圧は-144 Vから-142 Vの間であった。その高周波電力は40 Wであった。鉄鋼の温度は403℃であった。処理時間は5分であった。

[0072] そして、混合層の上にc B N膜を成膜した。前述の B_2H_6 を含む混合ガスの流量は30 s c c mであった。 N_2 の流量は60 s c c mであった。チャンバーコイル1330の電流値は50 Aであった。超硬合金のバイアス電圧は-112 Vであった。その高周波電力は40 Wであった。基板温度は421℃であった。処理時間は10分であった。

[0073] 5-2. 物性値

c B N膜におけるc B N比率は0.80であった。ビッカース硬さは4060 H vであった。また、c B Nの剥離は生じなかった。c B Nの剥離強度は459.1 m Nであった。

[0074] 基材	超硬合金
c B N比率	0.80
ナノインデントー硬さ	$4.39 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$
ビッカース硬さ	4060 H v

剥離強度 459.1 mN

[0075] 6. 実施例4（超硬合金）

6-1. サンプルの製作

図10は、実施例4におけるサンプルの製造条件およびサンプルの物性値を示す表である。実施例4では、ホウ素層および混合層を成膜する際に、Tiワイヤーをプラズマの内部に配置することによりTi原子をホウ素層および混合層にドーピングした。それ以外の点については、実施例3と同様である。なお、チタンの含有量は、4at%であった。つまり、ホウ素層および混合層は、2at%以上6at%以下のチタンを含有してもよい。

[0076] 6-2. 物性値

次の表に、実施例4におけるサンプルの物性値を示す。

[0077] 基材	超硬合金
cBN比率	0.71
ナノインデント硬度	$3.95 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$
ビッカース硬度	3650 Hv
剥離強度	351.3 mN

[0078] 図11は、XPSによる解析結果を示すグラフである。図11の横軸は、Arプラズマ処理によりサンプルを削った削り時間（分）である。図11の縦軸は、元素の割合（%）を示している。つまり、図11は、Arプラズマによりサンプルを表面から削っていった場合に、表出する面の元素の割合（%）をプロットしたものである。図11には、各層における元素の割合が示されている。

[0079] 7. ホウ素層の膜厚

図12は、実施例1におけるホウ素層の膜厚とcBN形成体の圧縮応力との関係を示すグラフである。図12の横軸はホウ素層の膜厚（nm）である。図12の縦軸はサンプルの圧縮応力（GPa）である。

[0080] 図12に示すように、ホウ素層を形成しなかった場合には、サンプルの圧縮応力は7.9 GPaであった。ホウ素層の膜厚を200 nmとした場合に

は、サンプルの圧縮応力は5.6 GPaであった。ホウ素層の膜厚を400 nmとした場合には、サンプルの圧縮応力は5.3 GPaであった。そのため、ホウ素層の膜厚が200 nm以上の場合に、cBN形成体の圧縮応力は6 GPa以下である。図12より、ホウ素層の膜厚は、200 nm以上500 nm以下の範囲内であるとよい。

[0081] 8. 電子密度

図13は、cBN膜形成時におけるチャンバーコイル1330の電流値とプラズマ状態とサンプルの性能との関係を示す表である。チャンバーコイル1330の電流が大きいほど、プラズマ中心付近の磁束密度は高い。そして、磁束密度が高いほど、プラズマはより狭い領域に閉じ込められる。そのため、この電流値が大きいほど、プラズマ密度、すなわち電子密度も高い。

[0082] 図13に示すように、基板の中心の直上20 mmの位置におけるプラズマの電子密度を $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすると、cBN膜は剥離しにくい。また、基板の中心の直上20 mmの位置におけるプラズマの電子温度は5.0 eV以上6.1 eV以下の程度であるとよい。基板の中心の直上20 mmの位置はプラズマの中心である。基板の中心の直上20 mmの位置における磁束密度は25 G以上35 G以下の程度であった。

[0083] 9. 成膜温度

また、cBN膜の成膜温度を765℃としても、cBN膜を成膜することが出来た。

[0084] 10. まとめ

図14は、実施例1から実施例4までの結果をまとめた表である。なお、参考のために、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の結果を掲載した。実施例1-4においては、剥離強度は340 mN以上である。DLCでは、剥離強度は230 mN以下である。そのため、実施例1-4のcBN形成体の剥離強度は十分に高い。

[0085] また、図14に示すように、混合層の膜厚は100 nmである。この混合層において、ホウ素原子の割合は95 at %程度から50 at %程度に減少

している。つまり、100nmの膜厚の変化に対してホウ素原子の割合は45%減少している。したがって、混合層における1nm当たりホウ素原子の割合は0.45at%だけ減少しているといえる。したがって、混合層におけるホウ素原子の減少の割合は、0.3at%以上0.6at%以下の範囲内であるとよい。

[0086] 混合層におけるホウ素原子の割合が減少すれば、窒素原子の割合はそれだけ増加する。したがって、混合層における窒素原子の増加の割合は、0.3at%以上0.6at%以下の範囲内であるとよい。

符号の説明

[0087] 100…第1のcBN形成体

110、210…基板

120…下地層

130…ホウ素層

140…混合層

150…cBN膜

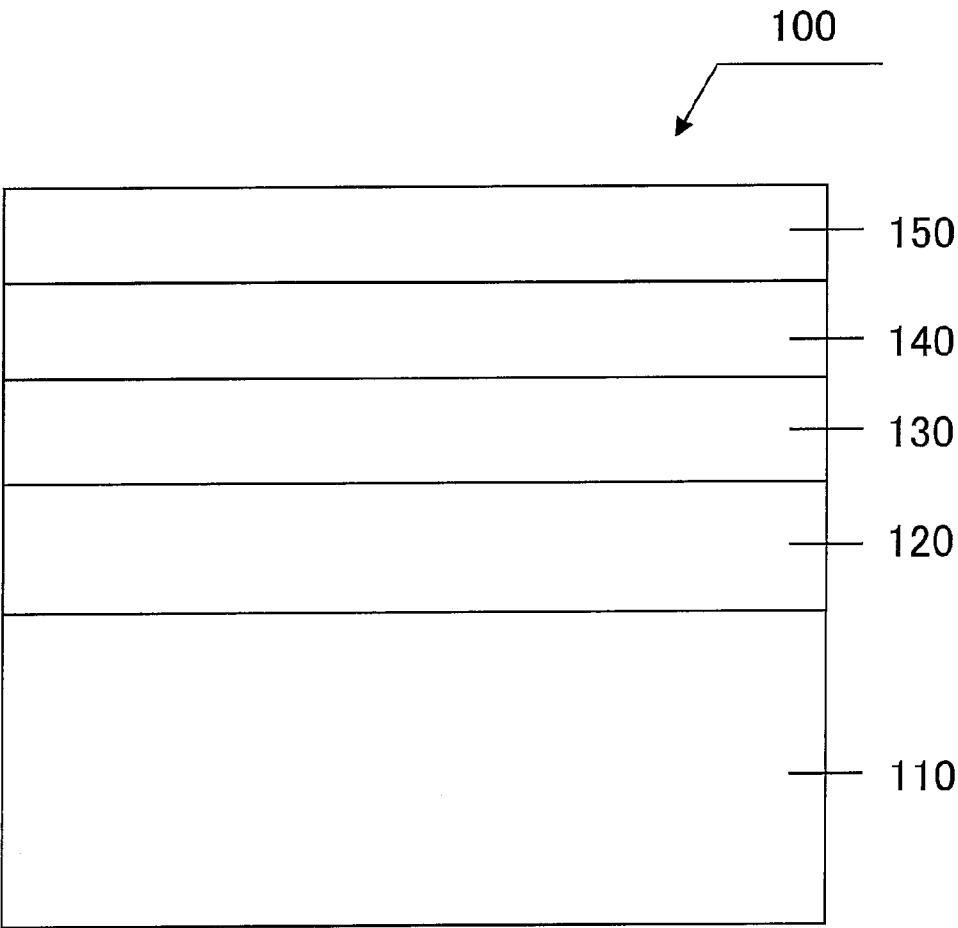
200…第2のcBN形成体

請求の範囲

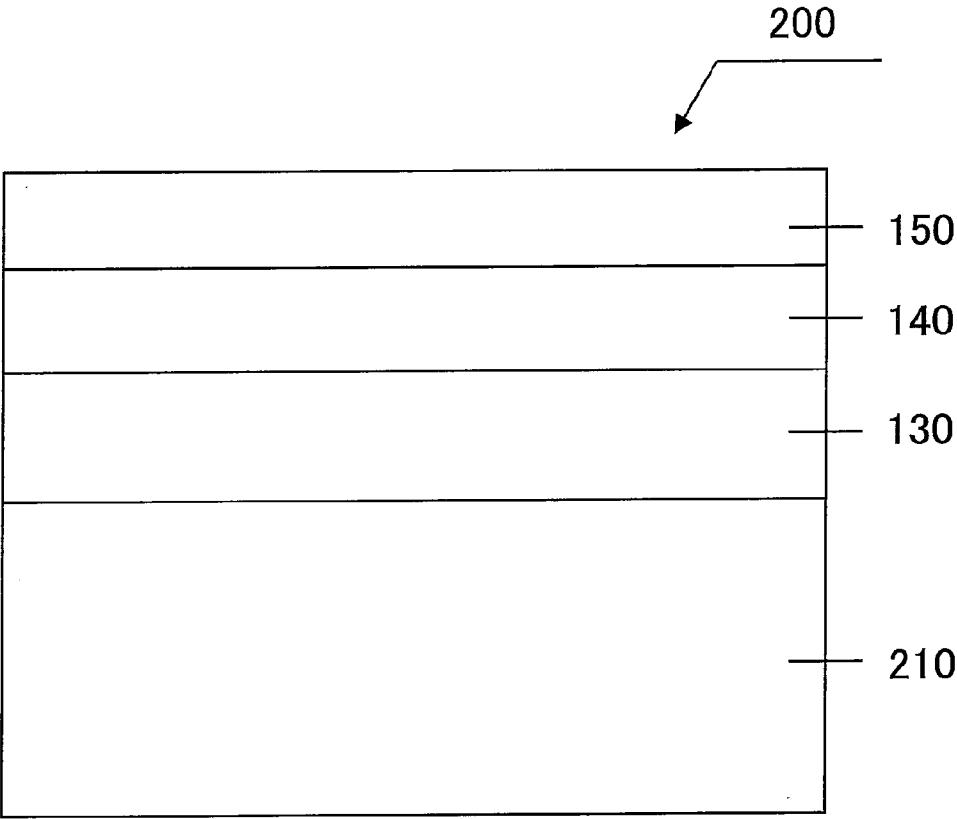
- [請求項1] 基板の上にホウ素層を形成するホウ素層形成工程と、
前記ホウ素層の上にホウ素原子と窒素原子とを含有する混合層を形成する混合層形成工程と、
前記混合層の上に c B N 膜を形成する c B N 膜形成工程と、
を有し、
前記ホウ素層形成工程および前記混合層形成工程および前記 c B N 膜形成工程では、
プラズマを発生させた状態で成膜を行い、
前記混合層形成工程では、
ホウ素原子を含むガスと窒素ガスと希ガスとを前記基板に供給し、
窒素ガスの流量と希ガスの流量との合計の流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させ、
前記基板から遠ざかるほど窒素原子の割合の多い前記混合層を形成すること
を特徴とする c B N 膜の製造方法。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の c B N 膜の製造方法において、
前記混合層形成工程では、
ホウ素原子を含むガスの流量を一定としつつ窒素ガスの流量を増加させること
を特徴とする c B N 膜の製造方法。
- [請求項3] 請求項 1 または請求項 2 に記載の c B N 膜の製造方法において、
前記ホウ素層形成工程および前記混合層形成工程および前記 c B N 膜形成工程では、
0.01 Pa 以上 1 Pa 以下の内圧下でプラズマを発生させること
を特徴とする c B N 膜の製造方法。

- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のc B N膜の製造方法において、
前記ホウ素層形成工程では、
2 a t %以上6 a t %以下のチタンを含有する前記ホウ素層を形成し、
前記混合層形成工程では、
2 a t %以上6 a t %以下のチタンを含有する前記混合層を形成すること
を特徴とするc B N膜の製造方法。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載のc B N膜の製造方法において、
前記混合層形成工程では、
1 n mあたり0. 3 a t %以上0. 6 a t %以下の割合で窒素原子の組成を増加させて前記混合層を形成すること
を特徴とするc B N膜の製造方法。
- [請求項6] 基材と、
前記基材の上のホウ素層と、
前記ホウ素層の上の混合層と、
前記混合層の上のc B N層と、
を有するc B N形成体において、
前記ホウ素層の膜厚は、
2 0 0 n m以上5 0 0 n m以下であり、
前記混合層は、
ホウ素原子と窒素原子とを含む層であり、
前記混合層の窒素原子の組成が、
前記基材から1 n m遠ざかるごとに0. 3 a t %以上0. 6 a t %以下の割合で増加していること
を特徴とするc B N形成体。

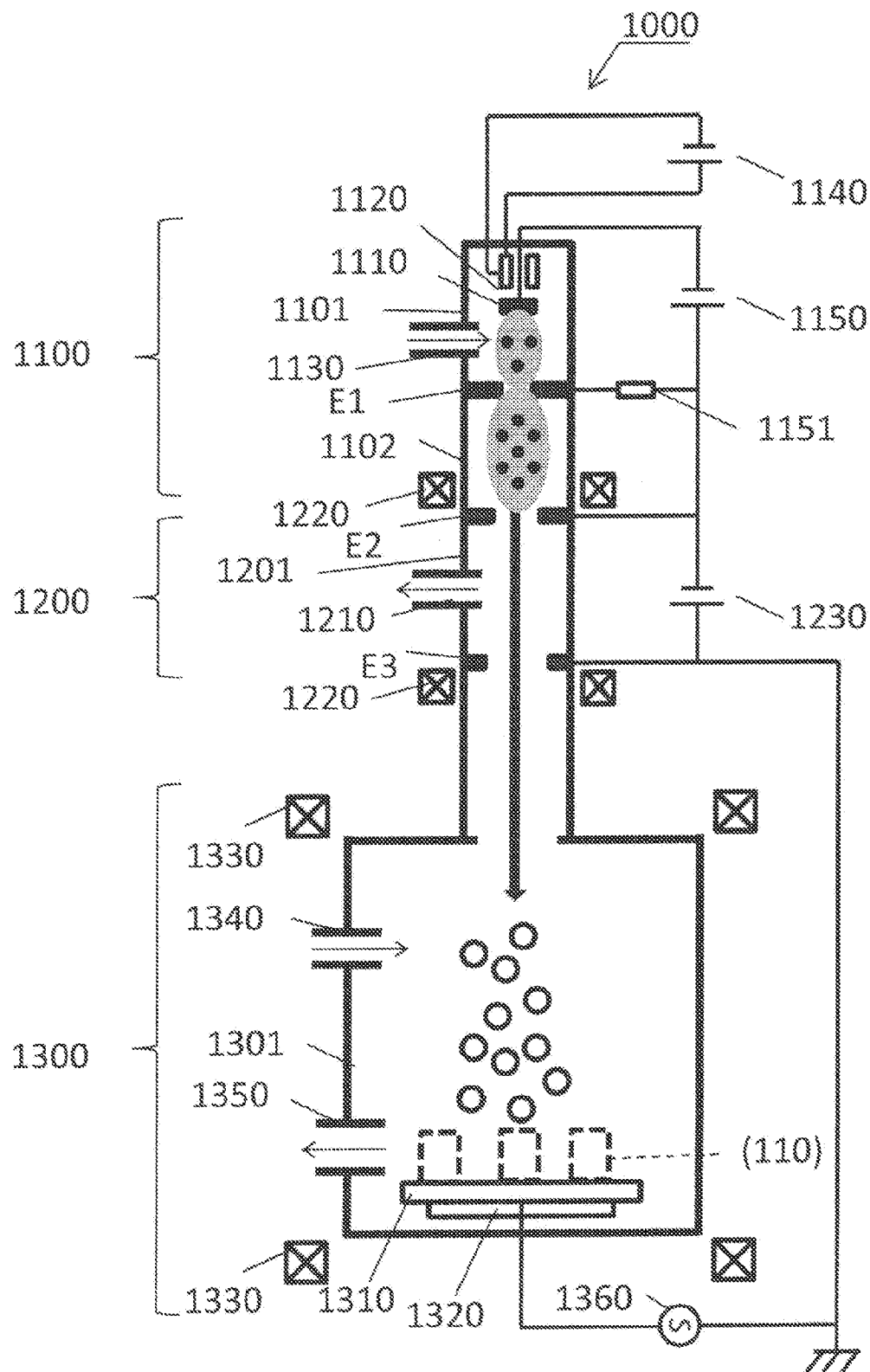
[図1]



[図2]



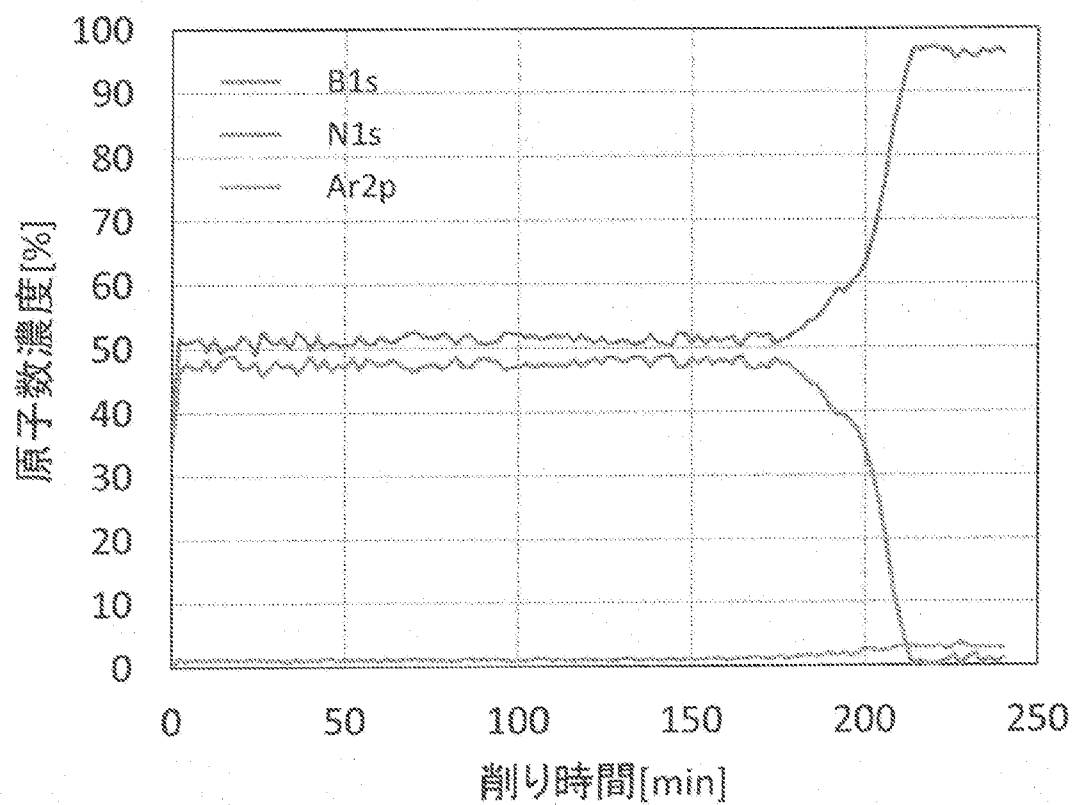
[図3]



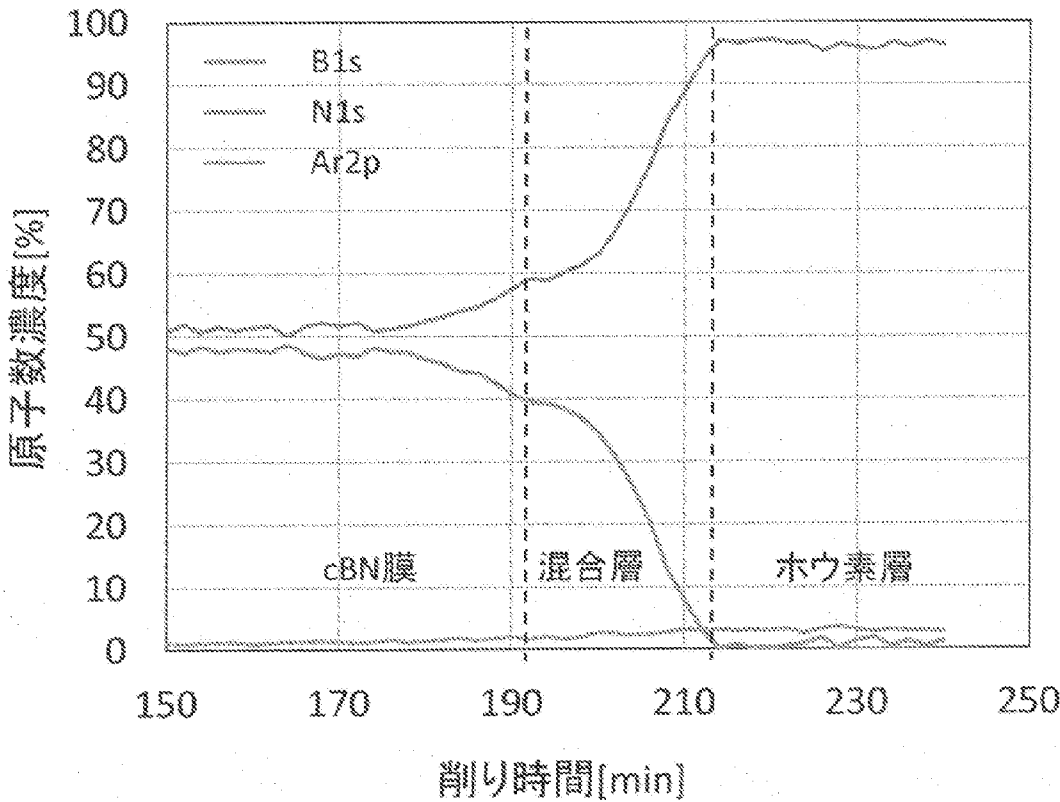
[図4]

	処理時間 [分]	B ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Ar流量 [sccm]	N ₂ 流量 [sccm]	チャンバー コイル[A]	高周波電力[W] (バイアス電圧[V])	基板温度 [°C]
Arプラズマ 処理	10	0	30	0	15	20 (-102)	252
ホウ素層	10	30	20	0	15	20 (-103)	286
BN混合層	1	30	19	1	15	40 (-134)	371
	1	30	18	2	15	40 (-135)	
	1	30	17	3	15	40 (-134)	
	2	30	16	4	15	40 (-132)	
cBN膜	10	30	0	60	50	40 (-117)	393

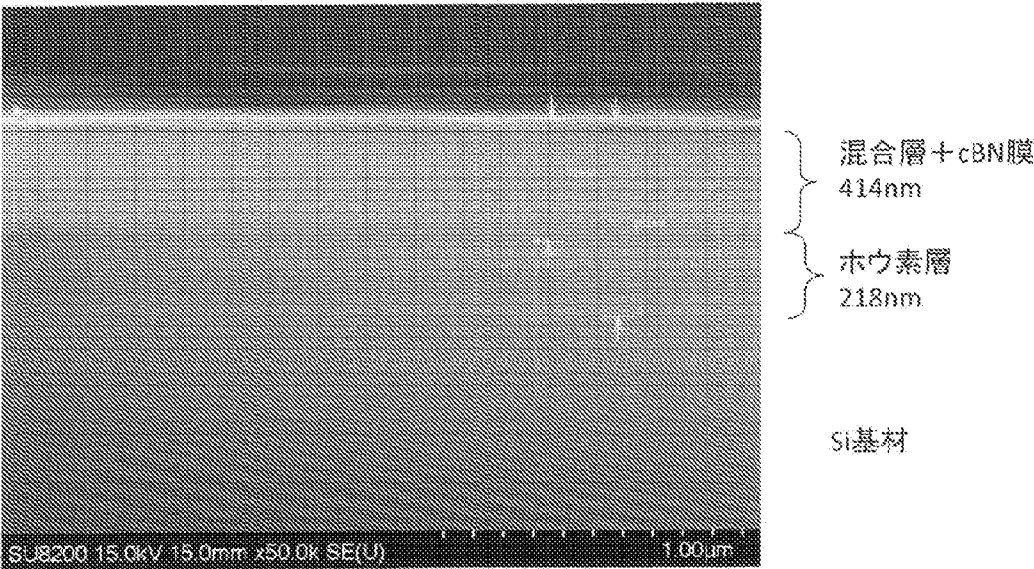
[図5]



[図6]



[図7]



【図8】

	処理時間 [分]	B ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Ar流量 [sccm]	N ₂ 流量 [sccm]	チャンパー コイル[A]	高周波電力[W] (バイアス電圧[V])	基板温度 [°C]
Arプラズマ 処理	10	0	30	0	15	20 (-110)	200
ホウ素層	10	30	20	0	15	20 (-105)	274
BN混合層	1	30	19	1	15	40 (-135)	398
	1	30	18	2	15	40 (-136)	
	1	30	17	3	15	40 (-136)	
	2	30	16	4	15	40 (-133)	
cBN膜	10	30	0	60	50	40 (-110)	433

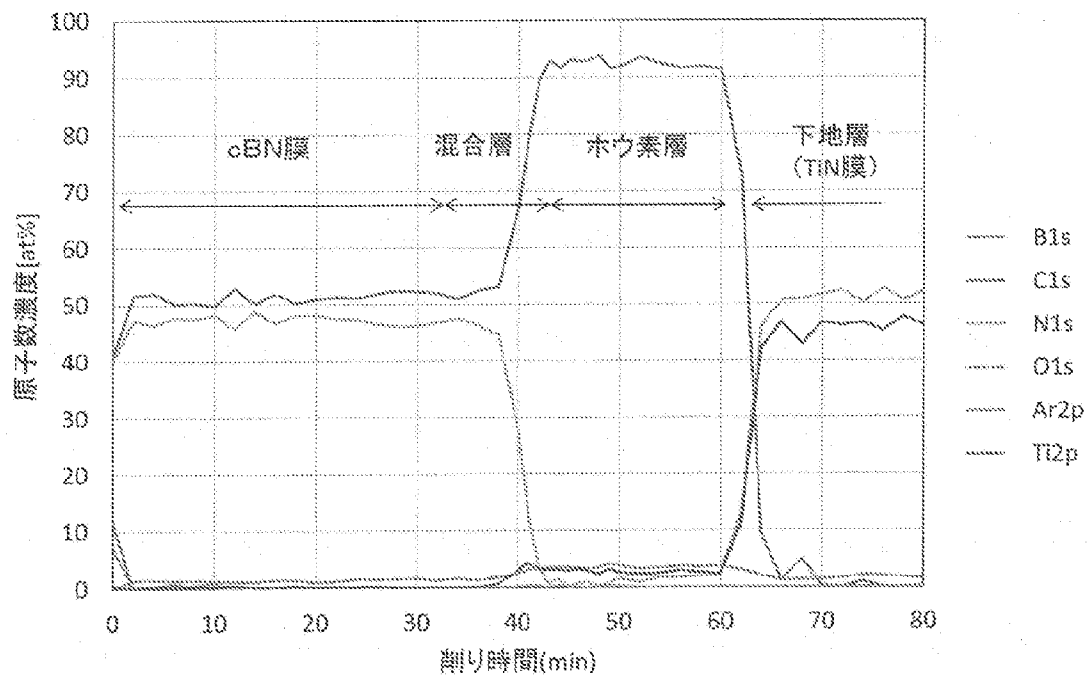
【図9】

	処理時間 [分]	B ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Ar流量 [sccm]	N ₂ 流量 [sccm]	チャンパー コイル[A]	高周波電力[W] (バイアス電圧[V])	基板温度 [°C]
Arプラズマ 処理	10	0	30	0	15	20 (-102)	304
ホウ素層	10	30	20	0	15	20 (-109)	371
BN混合層	1	30	19	1	15	40 (-142)	403
	1	30	18	2	15	40 (-144)	
	1	30	17	3	15	40 (-144)	
	2	30	16	4	15	40 (-143)	
cBN膜	10	30	0	60	50	40 (-112)	421

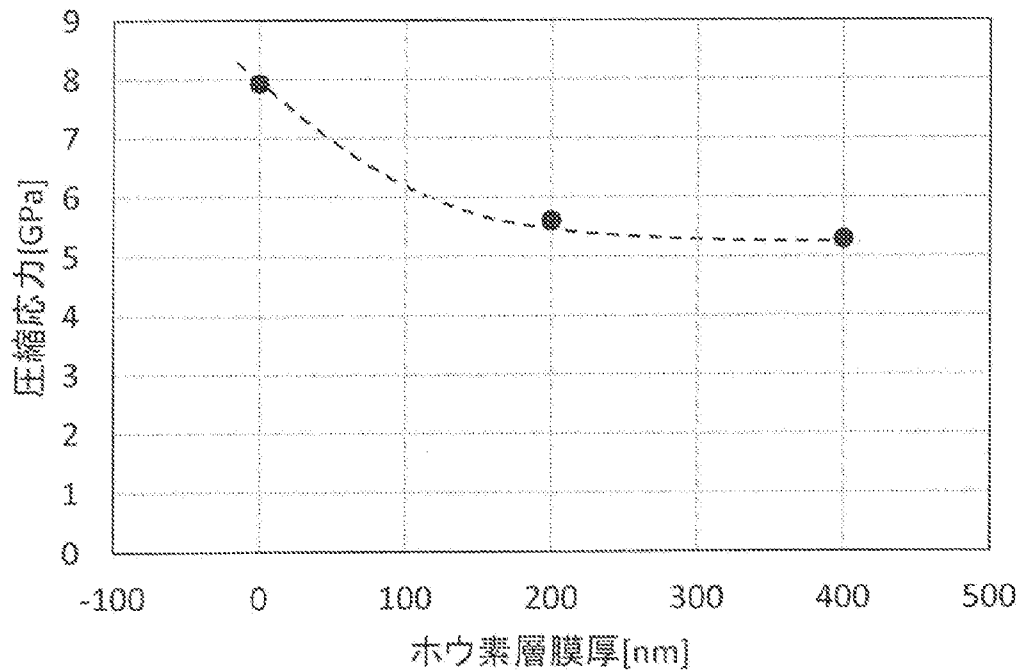
【図10】

	処理時間 [分]	B ₂ H ₆ 流量 [sccm]	Ar流量 [sccm]	N ₂ 流量 [sccm]	チャンパー コイル[A]	高周波電力[W] (バイアス電圧[V])	基板温度 [°C]
Arプラズマ 処理	10	0	30	0	15	20 (-109)	266
ホウ素層	10	30	20	0	15	20 (-107)	350
BN混合層	1	30	19	1	15	40 (-138)	383
	1	30	18	2	15	40 (-139)	
	1	30	17	3	15	40 (-138)	
	2	30	16	4	15	40 (-136)	
cBN膜	10	30	0	60	50	40 (-102)	421

【図11】



[図12]



[図13]

チャンパーコ イル [A]	磁束 密度[G]	プラズマ状態		基板温 度[°C]	高周波 電力[W] (ハイアス 電圧[V])	サンプルの性能		
		電子密度 [cm ⁻³]	電子温度 [eV]			cBN比 率	硬さ [N/mm ²](Hv)	剥離強度 [mN]
55	35	2.88×10 ¹¹	6.02	411	40 (-118)	0.82	5.27×10 ⁴ (4,860)	354.7
50	32	2.74×10 ¹¹	5.97	421	40 (-112)	0.80	4.39×10 ⁴ (4,060)	459.1
40	26	2.31×10 ¹¹	5.69	392	40 (-141)	0.70	3.96×10 ⁴ (3,660)	500.6

[図14]

	基材	膜構成と膜厚				サンプル性能		
		2000nm	200nm	100nm	200nm	剥離	剥離強度 [mN]	硬さ [N/mm ²] ([Hv])
実施例1	Si	下地層 無	杓素層	BN混合 層	cBN膜	無	340.3	4.01x10 ⁴ (3,710)
実施例2	鉄鋼	下地層 (TiN層)	杓素層	BN混合 層	cBN膜	無	345.7	4.74x10 ⁴ (4,380)
実施例3	超硬	下地層 (TiN層)	杓素層	BN混合 層	cBN膜	無	459.1	4.39x10 ⁴ (4,060)
実施例4	超硬	下地層 (TiN層)	Ti含有 杓素層	Ti含有 杓素層	cBN膜	無	351.3	3.95x10 ⁴ (3,650)
参考例	鉄鋼	下地層 無			DLC	無	222.4	
参考例	超硬	下地層 (TiN層)			DLC	無	208.6	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C16/38 (2006.01) i, B23B27/14 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, C23C16/50 (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. C23C16/38, B23B27/14, B32B9/00, C23C16/50

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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 4-168276 A (KOBE STEEL, LTD.) 16 June 1992, claims, page 3, upper left column, line 15 to lower left column, line 13, embodiment 1, table 1, no. 1 (Family: none)	6 1-5
A	JP 2008-511751 A (FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH) 17 April 2008, claim 5, paragraphs [0027]-[0030] & US 2007/0141384 A1, claim 5, paragraphs [0049]-[0052] & WO 2006/024386 A2 & EP 1784524 A2 & DE 102004042407 A & CN 101010445 A	1-6



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

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037370

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 62-205277 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 09 September 1987, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/38(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C16/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/38, B23B27/14, B32B9/00, C23C16/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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 4-168276 A（株式会社神戸製鋼所）1992.06.16, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第15行-左下欄第13行, 実施例1, 第1表 No.1（ファ ミリーなし）	6 1-5
A	JP 2008-511751 A（フォルシュングスツェントルム カールスルー エ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング） 2008.04.17, 請求項5, 0027-0030 & US 2007/0141384 A1, claim5, 0049-0052 & WO 2006/024386 A2 & EP 1784524 A2 & DE 102004042407 A & CN 101010445 A	1-6

☒ 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

0 6 . 1 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 2 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 隆介

4 G

3 4 4 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-205277 A (住友電気工業株式会社) 1987. 09. 09, 全文 (ファ ミリーなし)	1-6