(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
2008 年12 月11 日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/149824 A1

(51) 国際特許分類:
B23B 27/14 (2006.01) *B23C 5/16* (2006.01)
B23B 27/20 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01) *C30B 29/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060089

(22) 国際出願日: 2008 年5 月26 日 (26.05.2008)

(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2007-146542 2007 年6 月1 日 (01.06.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社オンワード技研 (ONWARD CERAMIC COATING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9290111 石川県能美市吉原町ワ－１３ Ishikawa (JP). 国立大学法人豊橋技術科学大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘１－１ Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 滝川浩史 (TAKIKAWA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘１－１国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 長谷川祐史 (HASEGAWA, Yushi) [JP/JP]; 〒9290111 石川県能美市吉原町ワ－１３株式会社オンワード技研内 Ishikawa (JP). 瀧真 (TAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒9290111 石川県能美市吉原町ワ－１３株式会社オンワード技研内 Ishikawa (JP).

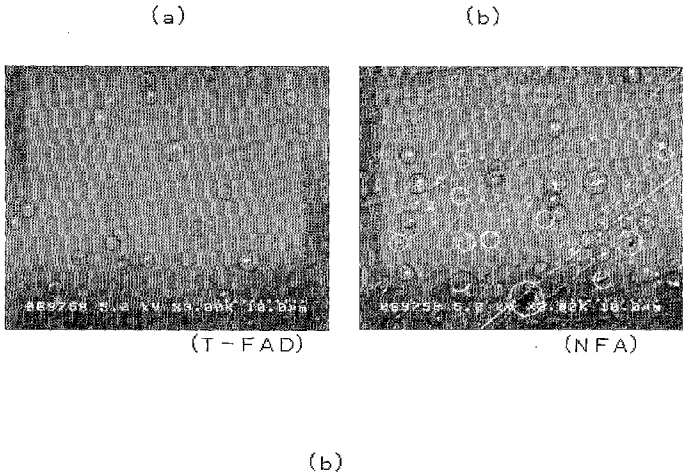
(74) 代理人: 的場基憲 (MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷一丁目３０番１７号Ｍ・Ｒビル３階的場国際特許事務所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: DLC-COATED TOOL

(54) 発明の名称: ＤＬＣ被覆工具

図１



(57) Abstract: A DLC-coated tool produced by forming a substantially hydrogen-free DLC film on a substrate, wherein the DLC film has a density of 3.0 to 3.4g/cm^3 and a nanoindentation hardness of 40 to 100GPa and wherein in the surface scanning test with a stylus type surface profile measuring apparatus provided with a stylus whose point has a radius of curvature of 2μm at a measurement feed of 0.01mm, the ratio of the absolute value of a difference between the arithmetic mean surface roughness of the substrate before film formation and the arithmetic mean roughness of the DLC film to the thickness of the DLC film, ΔRa/t, is 0.05 or below and the ratio of the occupancy area ratio (s) of convexed and recessed parts of the DLC film due to the adhesion or desorption of foreign matter to the thickness (t) of the film, s/t, is 0.01 (%/nm) or below.

(57) 要約: 基材上に実質的に水素を含まないＤＬＣ膜を形成したＤＬＣ被覆工具において、上記ＤＬＣ膜の密度が３．０～３．４ｇ／ｃｍ^3、ナノインデンテーション硬さが４０～１００ＧＰａ以下、針先端曲率半径２μｍの触針式表面形状測定器による測定送り０．０１ｍｍの表面走査検出において、上記基材の成膜前の算術平均粗さに対するＤＬＣ膜面の算術平均粗さの絶対値変化量とＤＬＣ膜の膜厚との比ΔＲａ／ｔが０．０５以下、且つ異物粒子の付着や脱離に起因するＤＬＣ膜面の凸凹の占有面積率ｓと膜厚ｔとの比ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下のものとする。

WO 2008/149824 A1

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

ＤＬＣ被覆工具

技術分野

本発明は、転削工具（バイト、エンドミルなど）、旋削工具（フライス工具など）、穴あけ工具（ドリル、リーマーなど）などのいわゆる切削工具として使用される刃先交換型切削チップ、広い意味で物の切断・切削に利用される切削工具（カッター、ナイフ、スリッター、鋸の刃など）、成型加工工具（パンチ、ダイなど）の表面に耐磨耗性及び耐凝着性を有するＤＬＣ膜を形成した工具やその部材に関するものである。

背景技術

アルミニウム、チタン、マグネシウム、銅といった非鉄金属、有機材料、グラファイトなど硬質粒子を含有する材料などの被削材を加工する場合、被削材の仕上げ表面形状維持、母材硬度維持、寸法精度維持などを高品位に行うことが切削工具に求められている。

しかし、切削工具の切刃部分に被削材が凝着して切削抵抗が大きくなり、刃先が破損するといった問題が生じる。これは他の被削材に比べ、上記被削材の場合には、工具表面への凝着が発生し易く、凝着による切刃のチッピングや加工精度の低下が著しいことによるものと考えられる。

そこで、上記のような問題に対して、非晶質炭素皮膜（ダイヤモンドライクカーボン：以下、「ＤＬＣ」と略記する。）を備えたＤＬＣ被覆工具が検討されている。

ＤＬＣ膜は、sp^2（グラファイト構造）成分とsp^3（ダイヤモンド構造）成分との比率と、水素（Ｈ）含有であるかどうかにより、sp^2成分を多く含むａ－Ｃ（（ａｍｏｒｐｈｏｕｓ　Ｃａｒｂｏｎ；アモルフ

ァスカーボン）、sp^3成分を多く含むｔａ－Ｃ（ｔｅｔｒａｈｅｄｅｒａｌ　ａｍｏｒｐｈｏｕｓ　Ｃａｒｂｏｎ；テトラヘドラルアモルファスカーボン）、それぞれにＨを含んだａ－Ｃ：Ｈやｔａ－Ｃの４種類に分類される。これらのうち、ａ－Ｃ：Ｈは、従来のＤＬＣとして、金型や切削工具の硬質保護皮膜としてすでに実用化されている。なお、ＤＬＣはｉ－Ｃ（ｉカーボン）と呼ばれることもある。

従来のＤＬＣ（ａ－Ｃ：Ｈ）の成膜は、主に、炭化水素系のガスを原料とする次のような方法、すなわち熱フィラメントにより原料ガスを分解しプラズマ化するイオン源法（物理的蒸着法：ＰＶＤ法の一種）、直流や高周波プラズマなどにより原料ガスを分解するプラズマＣＶＤ法（プラズマ支援ＣＶＤ法；ＰＥＣＶＤ法）、プラズマイオン注入成膜法などが利用されている。

しかし、これらの方法では、原料ガスに含まれる水素が膜中に混入し、炭素原子間の結合の終端となるため、硬さが低下する。

これに対し、スパッタ法や真空アーク法では、固体グラファイトを原料として成膜するため、膜中に水素が含まれないＤＬＣ膜（ｔａ－Ｃ，ａ－Ｃ）を成膜することができる。特に、真空アーク法はプロセスガスを必要とせず、かつ原料のイオン化率が高いため、高密度で高い密着力を示す膜が成膜できると考えられている。

水素を含まない水素フリーＤＬＣ被覆工具については、特許文献１及び２に開示されており、特許文献１には、アルミニウム合金などの切削において優れた耐癒着性・耐凝着性・耐溶着性を示すとされている。

一方、特許文献２に、はナノインデンテーション法による圧痕の回復率が０．９以下、密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下、膜厚が０．１８μｍ以下でないと刃先の欠損やチッピングが生じるとの記載がある。

特許第３７１８６６４明細書

特開２００５－２２０７３号公報

近年においては、被削材の材質として、アルミニウム合金の中でもダイキャスト用合金であるＳｉ（ケイ素）やＣｕ（銅）が添加されたＡＣ系の材料が増加している。

これらのアルミニウム合金材料は、例えば自動車の軽量化を目的として、エンジンブロックを始めとする各部への採用が増加している。さらに、これらの材料を繊維材料等と複合化した材料についても、一部採用が始まっている。

しかしながら、これらのアルミニウム合金は、硬いＳｉや炭素繊維を含むため、従来の水素フリーＤＬＣ膜では十分な硬度が得られず、刃先部を被覆するＤＬＣ膜が磨耗してしまい、そこから被削材の凝着が始まってしまう。このため、ＡＣ系材料や複合材料、銅といった比較的硬い、非鉄金属材料の切削は、いまだダイヤモンド工具が用いられているのが実情である。しかし、このようなダイヤモンド工具は、コーティング工程に費用が嵩み、製造コストが非常に高くなるという問題がある。

発明の開示

本発明は、比較的硬硬度の非鉄金属材料用工具におけるこのような課題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、アルミニウム、チタン、マグネシウムあるいは銅などの非鉄金属、又はこれらの合金、有機材料、硬質粒子を含有する材料、プリント回路基板、あるいは鉄系材料と軟質金属との混合部材などを切削加工する際に、チッピングなどの欠陥を生じることなく、高い耐磨耗性を示し、しかも切削抵抗が低いＤＬＣ被覆工具を提供することにある。

本発明者らは、上記課題の解決に向けて、ＤＬＣの種類や膜表面形状、膜性状、成膜方法、成膜条件などについて、鋭意検討を繰り返した結果、

工具表面に被覆するＤＬＣ膜としての表面平滑度や密度や硬さなどの物性の適正範囲を見出し、本発明を完成するに到った。

本発明は上記知見に基づくものであって、本発明のＤＬＣ被覆工具は、基材上に実質的に水素を含まないＤＬＣ膜を形成して成るものであって、上記ＤＬＣ膜の密度が３．０～３．４ｇ／ｃｍ^3、ナノインデンテーション硬さが４０～１００ＧＰａ以下であって、針先端曲率半径２μｍの触針式表面形状測定器による測定送り０．０１ｍｍの表面走査検出において、上記基材の成膜前における被成膜面の算術平均粗さＲａ（Ｓ）に対するＤＬＣ膜面の算術平均粗さＲａ（Ｄ）の絶対値変化量ΔＲａ（ｎｍ）とＤＬＣ膜の膜厚ｔ（ｎｍ）との比ΔＲａ／ｔ（＝｜Ｒａ（Ｓ）－Ｒａ（Ｄ）｜／ｔ）が０．０５以下、さらにＤＬＣ膜表面における異物粒子の付着及び／又は脱離に起因する凸凹の占有面積率ｓの膜厚ｔに対する比ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図１（ａ）～（ｃ）はＴ－ＦＡＤ、ＮＦＡ、従来ＦＡＤにより成膜したＤＬＣ膜表面形状を比較して示すＦＥ－ＳＥＭ像である。

図２は、各種成膜法によって形成したＤＬＣ膜の硬さとヤング率の関係を示すグラフである。

図３は、各種成膜法によってＤＬＣ膜を形成した薄板試験片における膜厚と反りとの関係を示すグラフである。

図４は、Ｔ－ＦＡＤ及びＰＥＣＶＤにより形成したＤＬＣ膜を高温保持した場合における表面粗さの変化を比較して示すグラフである。

図５は、Ｔ－ＦＡＤにより成膜されたＤＬＣ膜の波長６３２．８ｎｍのＨｅ－Ｎｅレーザによるラマンスペクトルの一例を示すグラフである。

図６は、切り屑カール半径の定義及び測定要領を示す説明図である。

図７（ａ）～（ｃ）は実施例の切削試験により得られた代表的な切り屑の外観を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のＤＬＣ被覆工具について、その製造方法を含めてさらに詳細に説明する。

本発明のＤＬＣ被覆工具は、基材上に実質的に水素を含まないＤＬＣ膜を形成して成るものであって、上記ＤＬＣ膜の密度が３．０～３．４ｇ／ｃｍ^3、ナノインデンテーション硬さが４０～１００ＧＰａ以下であって、針先端曲率半径２μｍの触針式表面形状測定器による測定送り０．０１ｍｍの表面走査検出において、上記基材の成膜前における被成膜面の算術平均粗さＲａ（Ｓ）に対するＤＬＣ膜面の算術平均粗さＲａ（Ｄ）の絶対値変化量ΔＲａ（ｎｍ）とＤＬＣ膜の膜厚ｔ（ｎｍ）との比ΔＲａ／ｔ（＝｜Ｒａ（Ｓ）－Ｒａ（Ｄ）｜／ｔ）が０．０５以下、さらにＤＬＣ膜表面における異物粒子の付着及び／又は脱離に起因する凸凹の占有面積率ｓの膜厚ｔに対する比ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下であって、例えば非鉄金属合金、有機材料、硬質粒子を含有する材料などの切削加工に利用することができる。

なお、本発明のＤＬＣ被覆工具とは、一体型の工具はもとより、刃先交換型チップも含まれる。また、ＤＬＣ膜の被覆処理は、切削工具においては、少なくとも基材の刃先に相当する部分に施してあればよい。成型加工用工具においては、少なくとも機材の成型面に相当する部分にＤＬＣ膜の被覆処理が施してあればよい。

本発明のＤＬＣ被覆工具に用いるＤＬＣ膜は、実質的に水素を含まないものであるが、本発明において「実質的に水素を含有しない」とは、プロセスチャンバ内に水素を含むガスを意図的には導入しないで成膜したものであることを意味する。但し、もともと真空チャンバ内壁や電極

内（および内壁）に付着，吸着していたガス，ゴミ，あるいは水などがプロセス中に脱離して、膜内に混入する場合もあるため、水素含有量を完全になくすことは困難であるが、その程度は、通常５原子％以下である。

そして、この程度であれば、保護膜としての密度や硬さ、耐熱性、耐摩耗性、耐凝着性などへの実質的な影響がないことから、具体的な水素含有量としては５原子％以下を意味する。なお、水素含有量が少ない方が基材との密着性がよく、０原子％により近い方がより優れた特性となり、より望ましいＤＬＣ膜であることは言うまでもない。

チャンバ内壁や電極内のガスや水分は、チャンバ内を１００℃以上に加熱したり、成膜プロセス前に、真空アークプラズマを空打ち（成膜をしないでプラズマを発生させること。つまり、シャッターで成膜しないようにしたり、プラズマを曲げずに直進させたりすること。）したりすることによって除去することができる。また、真空アークプラズマの空打ちは、ゲッター作用により不純物ガスを除去でき、真空度を上げ（圧力を下げ）、清浄なプロセス空間を得るのに有効である。

なお、ＤＬＣ膜の水素含有量は、例えばグロー放電発光分析法（ＧＤＯＥＳ）や、弾性反跳粒子検出法（ＥＲＤＡ）よって測定することができる。

グロー放電発光分析法は、Ａｒグロー放電領域内で被膜を高周波スパッタリングし、そのスパッタリングされた原子からの放射を分光分析することにより、被膜の深さ方向の元素分析を行う手法である。この方法では、定量的に水素を測定することは難しいが、膜の深さ方向の相対的な変化を知ることができる。

また、弾性反跳粒子検出法は、ＨｅイオンやＨイオンを低角で入射し、表面から弾きだされた、原子のエネルギースペクトルを測定する手法で

あり、任意の試料でスペクトルの規格化を行うことで、水素の定量分析が可能となり、正確な測定が難しい軽元素を正確に測定できる数少ない測定方法の１つである。

一方、本発明者等は、ＤＬＣ成膜面の平滑性について、各種の成膜装置を用いて繰り返し検討した結果、成膜面の平滑性を損なう主因がプラズマの発生時に陰極から副生する陰極材料粒子（以下、「ドロップレット」という）にあることを見出すに到った。

一般に、真空アーク放電では、陰極点から陰極材料イオン、電子、陰極材料中性粒子（原子及び分子）といった真空アークプラズマ構成粒子が放出されると同時に、サブミクロンから最大数百ミクロンの大きさのドロップレットが放出され、このようなドロップレットが基材表面に付着すると、基材表面に形成されるＤＬＣ膜の均一性や平坦性が大きく損なわれることになる。

本発明のＤＬＣ被覆工具は、上記したように、実質的に水素を含むことなく、所定密度と所定硬さを有するｔａ－Ｃから成るＤＬＣ膜であって、膜厚当たりの成膜前後の粗さ変化量や凹凸の占有面積率により定義される極めて平滑な表面形状を有するＤＬＣ膜を基材上に備えたものであるが、このような平滑なＤＬＣ膜は、生成膜へのドロップレットの衝突及び付着を極限まで下げることによって、上記ドロップレットに代表される異物粒子の混入をなくし、これら異物粒子の付着による突起状欠陥や、脱離によるくぼみ状欠陥を極限まで低下させることによって得られ、従来の水素フリーＤＬＣと較べて、より高密度、高圧縮応力化した膜を実用化し、さらに高い耐磨耗性と密着性を発現する。

なお、本発明において「異物粒子」とは、主にドロップレットを意味するが、これ以外にもハンドリング中にゴミなどが付着することがないとは言えず、これらのゴミ粒子をも含めて「異物粒子」と称するものと

する。

そして、本発明におけるＤＬＣの成膜に際しては、プラズマ源からプラズマ磁気輸送ダクトを介して、成膜プロセスチャンバと接続されるフィルタードアーク蒸着装置を用いることによって、ドロップレットや中性粒子の混入を極力防止することができ、このフィルタードアーク蒸着装置については、黒鉛のアーク陰極から放出される固体状のドロップレットを捕獲・除去するために、陰極と直面対向する位置にドロップレット捕集機能を設けることが望ましく、例えば、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着装置（Ｔ－ＦＡＤ：特許第３８６５５７０号明細書参照）やＸ字状フィルタードアーク蒸着装置（特開２００７－９３０３号公報参照）を利用することができる。

すなわち、真空アーク蒸着法により形成した非ＤＬＣ膜の表面には、上記のようなドロップレットが存在する。一般に膜中に取り込まれるドロップレットはＤＬＣ膜の膜厚を増やせばそれに比例して増える。この膜中のドロップレットは膜の靭性を下げ、剥離やチッピング磨耗の原因となるため、膜厚を増やし界面の応力が高くなればなるほど、膜中のドロップレットが少なければならない。厚膜化は工具用被覆膜としては対磨耗性を向上させるに有効だが、前述のような問題の他、表面が荒れてしまい切削抵抗を上げてしまう。

単に平滑にするだけなら、成膜後に研磨することでドロップレットが抜けて、平滑度を上げることはできるが、ドロップレットが抜けた穴が残ってしまう。この凹も被削材の凝着が生じる原因となる他、剥離の原因となりやすく、また、摩擦係数も上がるため、これも極力少ない事が望ましい。

ドロップレットの多寡に関する評価は、本来、膜の体積に対してドロップレットが占有する体積密度（１／m^3）で評価すべきであると考えら

れるが、想定している膜厚（～１μｍ）と、ドロップレットの大きさは概ね同程度なため、表面のドロップレット数や粗さの変化量、ドロップレットの占有面積等々を膜厚で割ったもので十分に評価できる。

表面粗さの評価方法としては、触針式表面形状測定器による表面走査検出法がある。この方法は、１次元的な測定となるが、電子顕微鏡（ＳＥＭ）等と比べると高さ方向の分解が優れており、簡便にマクロなスケール（２ｍｍ）で粗さの評価ができる。

触針式表面形状測定器による表面走査検出法で粗さを評価した場合、被コーティング面の算術平均粗さＲａ（Ｓ）に対するＤＬＣ被覆面の算術平均粗さＲａ（Ｄ）の絶対値変化量ΔＲａ（ｎｍ）とＤＬＣ膜の膜厚ｔ（ｎｍ）の間の比ΔＲａ／ｔ（＝｜Ｒａ（Ｄ）－Ｒａ（Ｓ）｜／ｔ）が０．１以下であれば十分な靭性が得られ、０．０５以下であることがより望ましい。

また同時に、表面のドロップレット等の異物粒子の大きさも重要で、これらに起因する凸凹の占有面積率Ｓの膜厚ｔに対する割合Ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下である必要があり、この比Ｓ／ｔが０．０１を超えると、膜中のドロップレットの数が多過ぎ、すなわち膜中におけるドロップレットの占有する体積密度（１／m^3）が高すぎて十分な硬度と弾性率が得られず、工具用被膜として十分な耐摩耗性や耐久性が得られないという不都合が生じる。

凸凹の占有面積については、分解能が通常のＳＥＭよりも優れる、ＦＥ－ＳＥＭ（Ｆｉｌｅｄ　Ｅｍｉｓｓｉｏｎ－Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）観察によって評価することができる。

少なくとも３，０００倍以上の倍率で、試料表面を鉛直から１０±５度で傾けた方向から写真撮影を行い、画像処理等でドロップレットの占

有面積比を求めると、凸凹の評価と面積を少ない誤差で評価することができる。また直径０．１μｍ以上の凸凹数の面密度も直接数えることで評価できる。

図１（ａ）～（ｃ）は、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着装置（Ｔ－ＦＡＤ）、ドロップレットフィルターなしの従来の真空アーク蒸着装置（ＮＦＡ：ｎｏｎ－Ｆｆｉｌｔｅｒｄ　ａｒｃ）、及び陰極と直面対向する位置にドロップレット捕集機能を設けることなく、フィルタダクトの内部に配置したひだ状のバッフルによってドロップレットを除去する従来タイプのフィルタードアーク蒸着装置（従来ＦＡＤ）によりＤＬＣ膜を成膜したフライス工具用刃先交換型切削チップのすくい面、刃先直下のＦＥ－ＳＥＭ像を比較して示すものである。

これらＦＥ－ＳＥＭ像から、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着装置（Ｔ－ＦＡＤ）によるＤＬＣ膜の表面（図１（ａ））が従来の真空アーク蒸着装置（ＮＦＡ）や従来タイプのフィルタードアーク蒸着装置（従来ＦＡＤ）による表面（図１（ｂ）及び（ｃ））と較べて平滑性が高いことが分かる。特に真空アーク蒸着装置によるＤＬＣの表面（図１（ｂ））には、黒丸で示した凸部以外に白丸で示した凹部が存在していることと共に、従来タイプのフィルタードアーク蒸着装置による表面（図１（ｃ））には、粒子状の異物が極めて多数存在していることが分かる。

なお、ＤＬＣ膜の凹凸については、ドロップレットの付着や脱落が主因ではあるが、その他、基材のハンドリング中のゴミの付着や脱離も、ＤＬＣ膜の凹凸の副因であることは言うまでもない。従って、本発明を実施するに際しては、ＤＬＣ膜の凹凸の数を減らすための方法として、基材の前洗浄を十分に行うこと、フィルタードアーク蒸着装置内部のクリーニングを十分に行うことに配慮する必要がある。

更にまた、フィルタードアーク蒸着法において、ドロップレットの発

生を極力抑え、ドロップレットに起因する凹凸数を少なくする観点から、プラズマ磁気輸送ダクト内にバッフルやオリフィス板を設ける、陽極形状を変更してドロップレットの反射方向が回収ダクトに向かうようにするなどの装置上の工夫、プロセスチャンバ内へ進入したプラズマを電磁界によって屈曲させ、プラズマの進入軸とオフセットした位置で成膜するなどのプラズマ制御による工夫、あるいは、アーク電流の大きさや波形を勘案しドロップレットの発生自体を抑制するような成膜条件を採用することが重要である。

本発明のＤＬＣ被覆工具に成膜されるＤＬＣ膜は、３．０～３．４ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有し、この領域で、応用上良好な特性を示し、密度については高い方がより好ましい。

一般に、ダイヤモンドの密度は３．５２ｇ／ｃｍ^{3}であり、従来の水素フリーＤＬＣでは密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上になると、硬度が高くなり、内部に残留する圧縮応力が高くなって基材との密着性が損なわれ、皮膜が剥離しやすくなると考えられていた。また、界面の応力は膜厚に比例するため、膜厚が厚くなっていく場合も同じ理由で剥離しやすくなる。

しかし、本発明におけるＤＬＣ膜は、高密度、高硬度、高弾性率、高密着力を同時に実現することができ、これは膜中に機械的に弱いドロップレットが極めて少なく、かつドロップレットの脱離または除去に起因する凹状欠陥が極めて少ないため、実現できたと考えられる。すなわち、ドロップレットは、グラッシーカーボン又はマイクロ結晶グラファイト構造を呈するものが多く、その密度はダイヤモンドと比べて大幅に低い。このため、膜中のドロップレットの数密度が十分に低い場合にのみ、密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上になる。

ただし、当該ＤＬＣ膜の密度が３．４ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、ダイヤモンド結晶化し始め、結晶化することによって表面粗さが大きくなり、摩

擦係数も増加するため好ましくない。このようなＤＬＣ膜の密度は、例えばＸ線反射率測定法（ＸＲＲ）により求めることができる。

また、本発明のＤＬＣ被覆工具に成膜されるＤＬＣ膜の硬さとしては、ナノインデンテーション法によって測定した硬さで４０～１００ＧＰａの範囲とする必要がある。すなわち、ナノインデンテーション硬さが４０ＧＰａ未満の場合、十分な硬さがないため耐磨耗性に問題が生じる一方、１００ＧＰａを超えると、ダイヤモンド結晶化し始め、ダイヤモンド結晶化することによって表面粗さが大きくなり、摩擦係数も増加するため好ましくないという不具合が生じる）。

ナノインデンテーション法は、硬さ試験の一種であって、圧子の押し込み駆動部に変位計を設置し、押し込み深さを連続的に測定し、硬さやヤング率を求める方法であり、荷重範囲が０．１ｍＮ～１Ｎ程度と極めて低加重で、１００ｎｍ以下の押し込み深さでも正確に測定できる特徴を持つ手法である。本発明におけるＤＬＣ膜のように、１μｍ以下の膜厚で、しかも高い弾性率を示す膜の場合、塑性変形後の硬さしか評価できないマイクロビッカース硬度計やヌープ硬度計では正確な評価ができない。

なお、本発明に用いるＤＬＣは、ヤング率も極めて高く、４００～９００ＧＰａもの高い値を示す。図２は、ＷＣ平均粒度が０．８μｍ、Ｃｏ含有量が１０重量％、０．３重量％のＣｒを含有した超硬合金に、鏡面加工を施した基材上に、各種成膜法によって、７００～１０００ｎｍの厚さに形成したＤＬＣ膜の硬さとヤング率の関係を示すグラフであって、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着（Ｔ－ＦＡＤ）によるＤＬＣ膜は、従来の水素フリーＤＬＣを上回り、ダイヤモンドに次ぐ高硬度、高弾性率を示し、これによって高い耐磨耗性を有することが判る。また、弾性率が高いため、膜の基材への追従性が高く、チッピング等の磨耗も起こ

り難くなっている。

さらに、従来の水素フリーＤＬＣでは、これらの性質をもちつつ実用的な密着性を得ることは困難であったのに対し、Ｔ－ＦＡＤ法によるＤＬＣにおいては、十分な密着力が得られている。

なお、図中示すＰＥＣＶＤ（Ｐｌａｓｍａ　Ｅｎｈａｎｃｅｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）とは、いわゆるプラズマＣＶＤ法である。

また、測定には、ＥＮＴ－１１００型ナノインデンター装置を使用し、試験荷重：９．８ｍＮ、負荷ステップ：０．９８ｍＮ、負荷除去速度：０．９８μＮ／ｍｓｅｃ、測定数：１０点の条件を採用した。

本発明のＤＬＣ被覆工具におけるＤＬＣ膜の表面の凹凸の面積率ｓについては、膜厚ｔ（ｎｍ）に対する比ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下とすることが必要であることは上記したとおりであるが、凸部の個数については、単位面積当たりの直径０．１μｍ以上の個数Ｎｐ（個／ｍｍ^2）の膜厚ｔ（ｍｍ）に対する比Ｎｐ／ｔが１．５×１０^8（個／ｍｍ^3）以下とすることが望ましい。すなわち、この比Ｎｐ／ｔが上記値を超えると、ドロップレットの占有する体積密度（１／ｍ^3）が高すぎて十分な硬度と弾性率が得られず、工具用被膜として十分な耐摩耗性や耐久性が得られなくなる傾向があることによる。

また、凹部の個数については、単位面積当たりの直径０．１μｍ以上の個数Ｎｈ（個／ｍｍ^2）の膜厚ｔ（ｍｍ）に対する比Ｎｈ／ｔが１．０×１０^8（個／ｍｍ^3）以下とすることが望ましい。この比Ｎｈ／ｔが上記値を超えると、膜の横方向の弾性変形に対する抗力が不足し、膜の割れによる剥離の原因となる。膜の一部が剥離すると、そこに被加工材が凝着・溶着し、つまり、工具にピッチングが生じることになり、工具の摩耗・破損に繋がることがあり、好ましくない。なお、凸凹数や占有面

積は低ければ低いほど望ましい。

また、工具基材に成膜するＤＬＣ膜の厚さについては、１０ｎｍ～１μｍの範囲とすることが望ましいが、この理由は、工具を完全に被覆するのに最低限必要な膜厚が１０ｎｍであると共に、１μｍを超えて厚膜化した場合には、膜中に取り込まれるドロップレットなどの異物粒子が増加して、表面平滑性が低下し、性能が低下することによる。

なお、前述の特許文献２には膜厚が薄い方が好ましく、０．１８μｍ以上の膜厚では刃先の欠損やチッピング等が生じ易いとの記載があるが、後述する実施例に示すように、上記ＤＬＣ膜を切削用チップに被覆しアルミニウム合金を切削した場合には、膜厚が０．２μｍ以上の方がむしろ優れた切削性能を示し、特に、Ｓｉを添加した比較的高硬度なアルミニウム合金の切削において、その傾向は顕著になることが確認されたが、この理由は未だ明確になっていない。

本発明のＤＬＣ被覆工具におけるＤＬＣ膜は、前述のように極めて高密度であるため、膜の内部に極めて高い内部応力が働いている。これは、一般の工具用ＤＬＣ被膜としては、クラックの伝播を抑えるなどの利点がある反面、内部応力が高すぎる場合、膜の密着力が不足し、チッピングなどの欠陥の原因となる。しかし、本発明に用いるＤＬＣ膜においては、高い密着力と高い内部応力が両立しており、このような欠陥発生の虞れはない。

図３は、長さ２２ｍｍ、幅６ｍｍ、厚さ１ｍｍの超硬基材（ＷＣ（ｂａｌ）－１３．５ｗｔ％Ｃｏ－１ｗｔ％Ｃｒ／Ｔａ）の両面を鏡面研磨した応力測定用薄板試験片（基材）の上に各種成膜法によってＤＬＣ膜を形成した場合の膜厚に対する試験片の反りの変化量を示すグラフであって、予め試験片の反りを計測しておき、被処理物と同時に試験片の片面のみにＤＬＣを被膜処理し、処理後、改めて中心部の反りと厚みを計

測し、次式（１）から内部応力を求めた。

数１

$$\sigma_f = \frac{E_S D^2 \delta}{3\left(\frac{L}{2}\right)^2 (1-\nu_S) d} \quad \cdots \quad (1)$$

［式中のσｆは膜の応力（ＧＰａ）、Ｅｓは基材のヤング率（５１７．５４ＧＰａ）、
νｓは基材のポアッソン比（０．２３８）、ｄは膜厚、Ｄは全厚、Ｌは試験片長さ、δは反り（成膜前後の反りの差）を示す。］

これより、本発明におけるＤＬＣ膜は、上記試験片の反りｙ（μｍ）に対する膜厚ｘ（μｍ）の比ｙ／ｘが４．０以上、９．０以下であることが判る。

この値を超えて反りが大きい場合、チッピング等の欠陥を生じてしまい、この値に満たない場合、十分な膜の強度が得られず、耐摩耗性に問題を生じる。

なお、上記領域は、ＤＬＣ膜の内部応力に換算すると、６ＧＰａ以上１４ＧＰａ以下ということになる。

また、X線微少部応力測定機を使用して、上記試験片のＸ線応力測定を行った。ＤＬＣはアモルファスであるため、ＤＬＣそのもの内部応力をＸ線で評価することはできないが、本発明で用いるＤＬＣは、極めて応力が高いため、基材側に掛かる応力を測定することが可能で、上記試験片測定結果と合わせて、膜の応力を推定することができる。

これをもとに、実際の被覆工具の刃先等の平面部位を数ｍｍ^{2}程切り出して、Ｘ線応力測定を行うことにより、実際の工具の膜の応力を調べることができる。

Ｘ線による応力測定の原理は、金属材料では外力により弾性限界内の

応力が生じると、応力の大きさに比例して結晶の格子面間隔（ｄ値）がシフトする。試料表面法線をＮと格子面法線をＮ’のなす角度φを変えてその回折角度（２θ）の変化を調べると、次式（２）によって応力σが求まる。

数２

$$\sigma_S = -\frac{E_S}{2(1+\nu_s)} \cdot \cot\theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{\Delta(\sin^2\psi)} = K \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{\Delta(\sin^2\psi)} \quad \cdots \quad (2)$$

［式中のσｓは応力（ＭＰａ）、Ｅｓはヤング率（ＭＰａ）、νｓはポアッソン比、θ₀は標準ブラッグ角（Ｄｅｇ）を示す。］

ここで、Ｋ（応力定数）は、材料及び回折角によって決まる定数である。測定値（φ－２θ）から２θ－ｓｉｎ２φの線図を書き、最小二乗法で勾配を求め、Ｋを乗ずれば一義的に求まる。

ただし、測定したのは基材中ＷＣのピークであって、超微粒子超硬基材が含むＣｏバインダーの部位は含まれない。また、基材の応力は膜の全応力に対して比例し、これより膜厚に比例して大きくなると考えられる。超硬基材の場合、バインダーとなる比較的柔らかいＣｏが基材中に含まれることなどから、ＷＣの結晶に掛かる応力は膜中より下がるものの、基本的に比例すると考えられる。なお、鉄系基材であっても同様の手法により、内部応力を推定できる。

測定の結果、概ね膜厚に比例して基材側の応力も増加している。一方、ＮＦＡ、従来ＦＡＤ及びＰＥＣＶＤで成膜したＤＬＣ膜被覆基材ではこのようなピークシフトは見られなかったことから、十分な応力が得られていないと考えられる。

本発明におけるＤＬＣ膜の超硬基材のＷＣ粒子に加わる応力をｙ（ＧＰａ）、膜厚をｘ（μｍ）とした場合、ｙ／ｘが０．２以上２．０以下

であることが望ましい。上記値に満たない場合、十分な膜の応力が得られてなく、膜強度が不十分であり、上記値を超える場合には、基材自身の靭性が不足し、基材内からチッピング等の欠陥を生じることがあるため望ましくない。

上記ＤＬＣ膜の耐熱性については、６００℃大気中で、１時間保持した後のＤＬＣ膜の算術平均粗さＲａの変化量が０．０５μｍ以下であることが望ましい。

すなわち、図４は、ＷＣ平均粒度が０．８μｍ、Ｃｏ含有量が１０重量％、Ｃｒ含有量が０．３重量％、残ＷＣから成る鏡面加工を施した超硬試験片を基材として、この上にＴ字状フィルタードアーク蒸着法（Ｔ－ＦＡＤ）とプラズマＣＶＤ法（ＰＥＣＶＤ）とによってＤＬＣを被覆したのち、大気中で、２００℃から１００℃ずつ６００℃までの各温度でそれぞれ１時間保持し、加熱後室温にもどしてから各膜の表面形状を測定した結果をノンコートの場合と比較して示すものである。

この結果、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着法によるＤＬＣ膜は、ほとんど変化が見られないのに対し、未被覆の試験片とプラズマＣＶＤ法によりＤＬＣ被覆を施した試料に関しては、超硬基材の炭素が脱離してしまい表面が荒れてしまう結果となった。ＰＥＣＶＤ法では膜中に水素が含まれ、これが５００℃前後から脱離するため、膜が破壊されてしまう。この結果、基材が空気と接触してしまい未処理と同様の変化を示した。これに対し、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着法によるＤＬＣ膜は、高い耐熱性を示し、微量の残留ドロップレットが燃焼して平滑度が若干変化する程度で、大気中では６００℃でも異常がないことを示した。また、粗さの変化が０．０５μｍ以上の膜の場合、ドロップレットの燃焼により膜に欠陥が生じてしまう。このため、急速に膜硬度が低下し、工具用被膜としては十分な耐摩耗性が維持できなくなることがあるため、好ま

しくない。

工具用被膜は、切削工具に適用した場合、特にドライでの切削において、その刃先の温度上昇に耐えうることが極めて重要になる。アルミ合金の場合、通常６００℃程度で溶解が始まるといわれており、刃先は局所的にこの温度まで上昇していると考えられる。したがって６００℃の温度にも耐えるＤＬＣ膜を備えた工具は、無潤滑（ドライ）でのアルミニウム合金の切削工具として極めて有効である。

本発明のＤＬＣ被覆工具においては、基材表面に形成したＤＬＣ膜のプラズモンロススペクトルのピークエネルギーが２９～３３ｅＶであることが望ましい。

プラズモン励起スペクトルは、電子エネルギー損失分光法（ＥＥＬＳ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｅｎｅｒｇｙ－Ｌｏｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で計測できる。ＥＥＬＳとは、数百ｅＶのエネルギーの電子を試料表面に入射すると、入射電子は固体の電子密度や原子の並びによって非弾性散乱し、エネルギーを損失するため、その電子エネルギーの損失を分光する方法である。ＥＥＬＳで計測されるスペクトルをＥＥＬＳスペクトルと言い、１０～５０ｅＶの範囲に現れる自由電子の集団振動に起因するプラズモン励起によるスペクトルをプラズモン励起スペクトルと呼ぶ。プラズモン励起スペクトルのピーク位置は、電子密度の平方根に比例するため、ピーク位置が高いということは、電子密度が高く、引いては、原子密度が高いことを示す。

従って、プラズモン励起スペクトルのピーク位置が２８～３３ｋｅＶであるということは、高密度の膜であるということを示すことになる。グラファイト及びダイヤモンドのプラズモン励起スペクトルのピーク位置が、それぞれ、２６ｅＶおよび３３．７ｅＶであることから、水素などの不純物元素や比較的低密度の不純物であるドロップレットを含まな

いＤＬＣの場合に限り、プラズモン励起スペクトルのピーク位置が２９～３３ｋｅＶとなる。さらには、この値がより高いほうがより高密度のであり、工具用被膜として十分な硬さが得られる、本発明のＤＬＣとして好適である。

上記下限値に満たない場合には密度が低く、十分な硬さが得られず、上限値を超えるとダイヤモンド結晶の領域となり、ダイヤモンド結晶では平滑な表面が得られず、また摩擦抵抗も高くなってしまう。

また、本発明のＤＬＣ被覆工具においては、基材表面に形成したＤＬＣ膜としては、波長６３２．８ｎｍのレーザを用いたラマン分光スペクトルにおいて、１０００～１２００ｃｍ$^{-1}$の間にピークを有する特性バンドを持ち、ＤバンドとＧバンドの面積強度比がいずれも０．８以下であり、当該特性バンドとＤバンドとのピーク強度比及び面積強度比が０．１５以上であることが望ましい。

すなわち、図５は、波長６３２．８ｎｍのＨｅ－Ｎｅレーザを用いて、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着法によるＤＬＣ膜のラマンスペクトル（ラマンシフト）の一例を示すものである。なお、波長５３２ｎｍの半導体グリーンレーザを用いた場合も、同様な結果を得ている。

一般にＤＬＣは非晶質ゆえに膜構造を特定することが難しいが、光の格子振動による弾性散乱であるラマン分光分析では、特徴的なピークが得られることが知られている。特に、１５６０ｃｍ$^{-1}$付近に表れるグラファイトの面内の振動のＥ２ｇモードと、それと縮退したモードの重ね合わせのピークであるＧバンドと、１３６０ｃｍ$^{-1}$付近に表れるグラファイトの結晶端での非対称性によるＡ１ｇモードと、それと縮退したモードの重ね合わせのピークであるＤバンドが存在することは良く知られている。

本発明におけるＤＬＣ膜においては、これらのピークに加えさらに１

１００ｃｍ$^{-1}$近辺にピークを持つ新たな特性バンド（以下、「Ｓバンド」と称する）が表れることを新たに見出した。

さらに、ＤバンドとＧバンドの面積強度比（Ｓｄ／Ｓｇ）が０．８以下であると、グラファイトとその微結晶状態が少なく、かつＳバンドとＤバンドとのピーク強度比（Ｉｓ／Ｉｄ）及び面積強度比（Ｓｓ／Ｓｄ）がいずれも０．１５以下であると、当該ＤＬＣ膜が極めて高硬度となり、優れた耐摩耗性を持つ工具用被膜となる。

すなわち、今回新たに見出したＳバンドは、従来の紫外光レーザで検出されているＴバンドのピークと一致するため、ＳバンドはＴバンドと同質であり、ｓｐ^{3}構造を示すものと判断できる。したがって、可視光レーザによるラマン分光でＳバンド＝Ｔバンドが検出できたことは、ｓｐ^{2}構造からなるドロップレットを極限まで除去され、ｓｐ^{3}構造成分が極めて多いことを意味している。すなわち、可視光光源のラマン分光でＳバンドが検出できれば、ドロップレットを極限まで除去し、凹凸のない極めて平坦なＤＬＣ膜であり、水素を実質的に含有せず、ナノインデンテーション硬さが４０～１００ＧＰａ、密度が３．０～３．４ｇ／ｃｍ^{3}のＤＬＣ膜であることを示すことに他ならない。

本発明のＤＬＣ被覆工具における基材として、代表的には、ＷＣ基超硬基材を挙げることができる。このＷＣ超硬合金は、炭化タングステン（ＷＣ）を主成分とする硬質相と、コバルトなどの鉄族金属を主成分とする結合相とからなる。

本発明に適用されるＤＬＣ膜は、ダイヤモンドに次ぐ高い弾性率を示すため、従来、困難であった高い靭性を持つコバルト量の多い超々微粒子超硬基材にも適用することができる。このようなＤＬＣ膜が剥離することなく、安定した密着性を示す基材のコバルト含有量としては、０～２５質量％、より好ましくは５～１５％である。また、ＷＣ平均粒度は

１．５μｍ以下が好適である。なお、本発明の工具に用いられる基材は、超硬合金に限らず、鉄基合金の一種である、ＪＩＳ　Ｇ４４０３に規定されている高速度鋼や、炭素工具鋼（ＪＩＳ　Ｇ　４４０１）、合金工具鋼（ＪＩＳ　Ｇ４４０４）などの他、サーメット材、ｃＢＮ含有焼結体への被覆も可能である。

本発明のＤＬＣ被覆工具においては、ＤＬＣ膜の密着力をより強固なものにする観点から、基材とＤＬＣ膜との間に中間層を設けることが好ましい。

上記ＤＬＣ膜と基材との間に、０．１～５００ｎｍの厚さを有する金属膜、非金属固体膜、窒化物膜、窒化水素化物膜、酸化物膜、酸化水素化物膜、酸化炭化物膜、酸化炭化水素化物膜、窒化酸化物膜、窒化酸化水素化物膜、窒化炭化物膜、窒化炭化水素化物膜、窒化酸化炭化物膜及び窒化酸化炭化水素化物膜から成る群より選ばれた少なくとも１種から成る中間層を備えていることが望ましく、さらに、上記中間層とＤＬＣ膜との間に、それぞれの被膜組成を混合した化学組成または連続的に変化した化学組成の被膜を介在させ、さらに強固な密着力得ることとが、一層望ましい。

中間層の成膜とＤＬＣ膜の成膜において製造条件を切り替える際、通常、わずかに中間層とＤＬＣ膜との混合が生じ、上記のような混合化学組成の被膜層が形成される。

このような混合化学組成層は、直接確認することは難しいが、例えばＸＰＳ（Ｘ－ｒａｙ　ｐｈｏｔｏ－ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）やＡＥＳ（Ａｕｇｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）などによる膜の深さ方向のプロファイルの結果から十分推定することができる。

本発明のＤＬＣ被覆工具は、その耐磨耗性と耐凝着性から、特にアル

ミニウム及びその合金を加工するための工具に適する。また、チタン、マグネシウム、銅など非鉄材やその合金に使用することが最適である。さらに、グラファイトなどの硬質粒子やガラスなどの繊維を含有する材料、有機材料などの切削や、プリント回路基板加工やガラス加工、鉄系材料とアルミニウムとの共削り加工などにも有効である。加えて、本発明におけるＤＬＣ膜は非常に高硬度であることから、非鉄材だけでなく、ステンレス鋼などの鋼や鋳物などの加工にも用いることができる。

本発明のＤＬＣ被覆工具としては、高い切削性能を有することから、ドリル、エンドミル、エンドミル加工用刃先交換型チップ、フライス加工用刃先交換型チップ、旋削用刃先交換チップ、メタルソー、歯きり工具、リーマ、タップなどの切削工具としての用途に用いることができる。また、その優れた耐摩耗性や耐凝着性から、成型加工用パンチ及びダイなどの用途に用いることができる。

本発明のＤＬＣ被覆工具の切削性の指標として、アルミニウム合金の乾式切削加工時に得られる切り屑のカール径に着目する。

例えば、ＷＣ基超硬合金から成るチップ用基材（住友電工ハードメタル製チップ、型番：ＡＰＥＴ１６０５０８ＰＤＦＲ－Ｓ、チップ材質：Ｈ１）に上記のようなＤＬＣ被覆を施した本発明のチップとボディー（住友電工製　エンドミル、型番：ＷＥＭ３０２５）を用いた場合、表１に示した基材工具の製作メーカが指定する推奨切削条件内での切削時に得られる切り屑カール半径が、ＤＬＣ被覆未処理の同チップによる切り屑カール半径の０．７倍以下であれば、アルミの刃先への凝着が生じにくいことが分かった。

表１

工具		住友電工ハードメタル製 ボディ型番：WEM3025（φ25）		
基材		住友電工ハードメタル製 チップ型番：APET160508PDFR−S チップ材質：H1（WC−Co）		
被削材	合金種	A5052	AC4A−T6	ADC12
	Si含有量（at%）	0	8〜10	9．6〜12
切削速度（m/min）		300		
1刃当りの送り量（mm/tooth）		0．15		
軸方向切り込み深さ（mm）		5		
径方向切り込み深さ（mm）		5		
切削油		なし（エアーブロー）		

この切り屑は、切削工具表面のすくい面側の表面と被削材との摩擦係数により、そのカール半径が変化し、半径が小さいほど良いとされる。切り屑には刃先の熱を奪う役割もあり、切り屑の排出のよさ（はけのよさ）は切削工具の性能をきめる重要な要素の1つであり、摩擦係数が低く、切り屑のカール半径が小さいほど排出性も優れる。

本発明のDLC被覆工具では、従来は困難であったSiを添加したAC4AやADC12といったアルミニウム合金に対しても、高い切り屑の排出性を持ち、上記条件工具を用いて得られる切り屑カール半径が、DLC被覆未処理の工具による切り屑カール半径の0．7倍以下であることが望ましい。

なお、切り屑カール半径については、図6に示すように、切り屑自由曲面（工具のすくい面と接して、切削された面）の自由曲面側の始点をA、Aに接する接線をX軸とし、Aを通りX軸に直行するY軸を引き、さらに切り屑自由曲面とY軸との交点（2点以上存在する場合は切り屑

厚さが最も厚い箇所を選択する）をＢとする。そして、線分ＡＢを直径とする円を描き、その半径をもって切り屑カール半径とする。

また、ＪＩＳ　Ｈ４０００にＡ５０５２として規定されるアルミニウム合金の前述条件による乾式切削加工時における切削抵抗については、切削初期における本発明のＤＬＣ被覆チップによる切削抵抗のＤＬＣ被覆未処理のチップによる切削抵抗に対する比率が、主分力で０．６以下、背分力で０．７以下、主分力と背分力と送り分力の合力で０．７以下であることが望ましい。

なお、切削抵抗は、例えば圧電式切削動力計（キスラー）によって測定することができる。また、「切削初期」とは、具体的には、切削開始から切削長０．１ｍ以内のことを意味するものとする。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

基材として、ＷＣ基超硬合金から成るチップ用基材（住友電工ハードメタル製チップ、型番：ＡＰＥＴ１６０５０８ＰＤＦＲ－Ｓ、チップ材質：Ｈ１）を用意し、当該基材上に、Ｔ字状フィルタードアーク蒸着装置（Ｔ－ＦＡＤ）を用いてＤＬＣ膜を形成して、本発明品に相当する試料１～５を作製した。

一方、上記基材上に、ドロップレットフィルターなしの従来の真空アーク蒸着装置（ＮＦＡ、従来タイプのフィルタードアーク蒸着装置（従来ＦＡＤ）、及びプラズマＣＶＤ装置（ＰＥＣＶＤ）により、それぞれＤＬＣ膜を成膜し、比較例に相当する試料６～１０を作製した。なお、試料１０については、ＤＬＣ膜を形成することなく、基材のままのスローアウェイチップとした。

そして、得られたスローアウェイチップに形成されたＤＬＣ膜の各種

物性や表面形状を測定した。

そして、３種のアルミニウム合金の切削試験を表１に示す条件で実施し、７ｍ切削後の切り屑を採取し、そのカール径を図７に示した要領によって測定する共に、刃先への凝着幅、及び切削抵抗をキスラーにより測定した。

これらの結果を表２～４に示す。

また、切削試験による切り屑の代表例として、試料３、試料６及びＤＬＣ未被覆の試料１０のチップを用いたアルミニウム合金ＡＤＣ１２の切り屑の外観を図７（ａ）（ｂ）及び（ｃ）にそれぞれ示す。

表２

試料	基材		D L C 膜											
No.	種類	Ra(S) (nm)	成膜法	膜厚 (nm)	水素量 (at%)	密度 (g/cm^3)	硬さ (GPa)	内部応力 (GPa)	DLC被覆基材応力 (GPa)	プラズモン励起スペクトルピーク (eV)	ラマン強度比			
											Id/Ig	Is/Id	Sd/Sg	Ss/Sd
1	WC-Co	2.1	T-FAD	86	0.2以下	3.2	60	11.03	0.1	31.9	0.604	0.299	0.737	0.184
2	WC-Co	2	T-FAD	166	0.2以下	3.2	88	9.74	0.1	32	0.285	0.796	0.257	2.785
3	WC-Co	2	T-FAD	246	0.2以下	3	86	11.52	0.2	30.2	0	∞	0	∞
4	WC-Co	2.1	T-FAD	536	0.2以下	3	85	13.95	0.3	29.8	0.142	1.735	0.063	2.007
5	WC-Co	1.9	T-FAD	210	0.2以下	3	78	10.71	0.1	29.2	0.139	1.77	0.058	2.21
6	WC-Co	2	NFA	80	0.2以下	2.9	55	3.85	0	28.3	1.13	0.141	2.371	0.049
7	WC-Co	2.1	従来FAD	675	0.2以下	2.5	37	3.09	0	27.8	1.151	0	2.354	0
8	WC-Co	2	従来FAD	500	0.2以下	2.7	35	1.31	0	28.1	1.041	0.101	2.105	0.031
9	WC-Co	2	PECVD	1029	35	2	28	1.74	0	27.4	1.014	0	2.093	0
10	WC-Co	1.9	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 3

試料No.	DLC膜							
	Ra(D) (nm)	ΔRa (nm)	ΔRa/t	凹凸面積率s (%)	s/t (%/nm)	凸部面密度 Np(個/mm^2)	Np/t (個/mm^3)	凹部面密度 Nh(個/mm^2)	Nh/t (個/mm^3)
1	5.1	3	0.0349	0.1	0.0012	4100	4.77×10^7	3675	6.13×10^7
2	5.3	3.3	0.0199	0.1	0.0006	8500	5.12×10^7	800	4.81×10^6
3	5.2	3.2	0.013	0.3	0.0012	7350	2.99×10^7	2450	9.96×10^6
4	13	10.9	0.0203	0.5	0.0009	74800	1.4×10^8	0	0
5	4.1	2.2	0.0105	0.3	0.0014	13900	6.62×10^7	0	0
6	14.1	12.1	0.1513	0.9	0.0113	14800	1.85×10^8	9800	1.23×10^8
7	30.1	28	0.0415	12.3	0.0182	156000	2.3×10^8	0	0
8	9.8	7.8	0.0156	10	0.02	106000	2.12×10^8	0	0
9	7.1	5.1	0.005	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 4

試料No.	切り屑カールの半径（μm）			切削抵抗の未被覆品との比（A5052）					凝着幅（μm）	
	A5052（未被覆品との比）	ADC12（未被覆品との比）	AC4A-T6（未被覆品との比）	切削初期			5m切削後			
				主分力	背分力	合力	主分力	背分力	合力	ADC12	AC4A-T6
1	962(0.38)	833(0.63)	935(0.40)	0.43	0.54	0.57	0.28	0.29	0.52	100	150
2	775(0.31)	675(0.51)	674(0.29)	0.43	0.61	0.51	0.24	0.27	0.41	250	150
3	763(0.31)	575(0.44)	618(0.26)	0.51	0.62	0.57	0.21	0.26	0.48	150	<100
4	766(0.31)	547(0.42)	521(0.22)	0.52	0.67	0.5	0.19	0.27	0.47	100	<100
5	765(0.31)	557(0.42)	564(0.24)	0.5	0.65	0.67	0.29	0.29	0.52	150	100
6	618(0.25)	1072(0.81)	2023(0.88)	0.62	0.77	0.75	0.34	0.35	0.54	200	150
7	1971(0.78)	1282(0.97)	2152(0.93)	0.68	0.78	0.79	0.48	0.47	0.59	300	200
8	1812(0.72)	1254(0.95)	2117(0.91)	0.58	0.67	0.71	0.4	0.4	0.58	300	200
9	2217(0.88)	1230(0.93)	2282(0.98)	0.66	0.71	0.77	0.47	0.48	0.63	300	300
10	2500(1)	1317(1)	2310(1)	1	1	1	1	1	1	400	400

表２～４の結果から明らかなように、本発明に相当する試料１～５のＤＬＣ被覆工具による切り屑は、硬いＳｉが含まれるＡＤＣ１２やＡＣ４Ａなどのアルミニウム合金材の切削においても、切削性の良いＡ５０５２と変わらず、安定して小さなカール半径を示す。　これに対し、従来ＦＡＤやＮＡＤにより成膜したＤＬＣ膜は、密度や硬さ、膜表面の平滑度において劣り、このようなＤＬＣ膜で被覆した工具による切り屑はＡ５０５２に対しては優れた切削性を示すものの、ＡＤＣ１２やＡＣ４Ａの切削においては、未被覆の工具と殆ど同じ性能でしかないことが確認された。また、本発明のＤＬＣ被覆工具は、ＡＤＣ１２やＡＣ４Ａの切削においては従来品より優れており、切り屑のカール半径では未処理のものと比べて、およそ０．７倍以下となっている。

さらに、Ａ５０５２に対する切削抵抗については、切削初期から、本発明のＤＬＣ被覆工具は、最小の切削抵抗を示している。

アルミ合金の切削において、摩擦係数は凝着のしやすさに比例すると示唆され、７ｍ切削後の凝着幅も概ね、カール半径、切削抵抗に比例して少なくなっている。

本発明のＤＬＣ被覆工具は、比較例に示した従来の水素フリーＤＬＣ膜を備えた工具（試料６～８）に較べ、密度や硬さ、膜表面の平滑度において勝り、このような幅広い被削材に対して、切り屑の排出がよく、切削抵抗が低く、耐凝着性も優れていることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基材上に成膜されるＤＬＣ膜を実質的に水素を含まず、所定の密度及びナノインデンテーション硬さ有するｔａ－Ｃに分類されるＤＬＣ膜とすると共に、触針式表面形状測定による成膜前の基材面の算術平均粗さに対する成膜後の膜面の算術平均粗さの変化量とＤＬＣ膜厚の比、さらにドロップレットなどの異物粒子の付着や脱落に起因

するＤＬＣ膜表面における凹凸の占有面積と膜厚の比を特定して、表面平滑性の限界的な値としたため、あるいは基材上に成膜されるＤＬＣ膜を波長６３２．８ｎｍのレーザを用いたラマン分光スペクトルにおいて、１０００～１２００ｃｍ$^{-1}$の間にピークを有する特性バンドを持ち、Ｄバンドとバンドの面積強度比がいずれも０．８以下であり、且つ当該特性バンドとＤバンドとのピーク強度比及び面積強度比が０．１５以上であるものとしたため、高い耐磨耗性を示し、切削抵抗が低いＤＬＣ被覆工具とすることができる。

請求の範囲

1．　基材上に実質的に水素を含まないＤＬＣ膜を形成して成るＤＬＣ被覆工具であって、上記ＤＬＣ膜の密度が３．０～３．４ｇ／ｃｍ^3、ナノインデンテーション硬さが４０～１００ＧＰａ以下であると共に、針先端曲率半径２μｍの触針式表面形状測定器による測定送り０．０１ｍｍの表面走査検出において、上記基材の成膜前における被成膜面の算術平均粗さＲａ（Ｓ）に対するＤＬＣ膜面の算術平均粗さＲａ（Ｄ）の絶対値変化量ΔＲａ（ｎｍ）と当該ＤＬＣ膜の膜厚ｔ（ｎｍ）との比ΔＲａ／ｔ（＝｜Ｒａ（Ｄ）－Ｒａ（Ｓ）｜／ｔ）が０．１以下、且つ上記ＤＬＣ膜表面における異物粒子の付着及び／又は脱離に起因する凸凹の占有面積率ｓの膜厚ｔに対する比ｓ／ｔが０．０１（％／ｎｍ）以下であることを特徴とするＤＬＣ被覆工具。

2．　上記ＤＬＣ膜表面の凹凸のうち、直径０．１μｍ以上の凸部の個数Ｎｐ（個／ｍｍ^2）の膜厚ｔ（ｍｍ）に対する比Ｎｐ／ｔが１．５×１０^8（個／ｍｍ^3）以下であることを特徴とする請求項１に記載のＤＬＣ被覆工具。

3．　上記ＤＬＣ膜表面の凹凸のうち、直径０．１μｍ以上の凹部の個数Ｎｈ（個／ｍｍ^2）の膜厚ｔ（ｍｍ）に対する比Ｎｈ／ｔが１．０×１０^8（個／ｍｍ^3）以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載のＤＬＣ被覆工具。

4．　上記ＤＬＣ膜の膜厚が１０ｎｍ～１μｍであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

５．　上記ＤＬＣ膜が圧縮応力を有し、その内部応力が６～１４ＧＰａであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

６．　６００℃大気中で、１時間保持した後のＤＬＣ膜の算術平均粗さＲａの変化量が０．０５μｍ以下であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

７．　上記ＤＬＣ膜のプラズモンロススペクトルのピークエネルギーが２９～３３ｅＶであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

８．　基材上に実質的に水素を含まないＤＬＣ膜を形成して成るＤＬＣ被覆工具であって、上記ＤＬＣ膜の波長６３２．８ｎｍのレーザを用いたラマン分光スペクトルにおいて、１０００～１２００ｃｍ$^{-1}$の間にピークを有する特性バンドを持ち、ＤバンドとＧバンドの面積強度比が０．８以下であり、且つ当該特性バンドとＤバンドとのピーク強度比及び面積強度比がいずれも０．１５以上であることを特徴とするＤＬＣ被覆工具。

９．　上記基材が鉄基合金であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１０．　上記基材が超硬合金であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１１．　ＤＬＣ膜を被覆したことによって超硬合金基材のＷＣ粒子に加わる応力ｙ（ＧＰａ）の膜厚ｘ（μｍ）に対する比ｙ／ｘが０．２～２．０の範囲であることを特徴とする請求項１０に記載のＤＬＣ被覆工具。

１２．　上記基材とＤＬＣ膜との間に、０．１～５００ｎｍの厚さを有する金属膜、非金属固体膜、窒化物膜、窒化水素化物膜、酸化物膜、酸化水素化物膜、酸化炭化物膜、酸化炭化水素化物膜、窒化酸化物膜、窒化酸化水素化物膜、窒化炭化物膜、窒化炭化水素化物膜、窒化酸化炭化物膜及び窒化酸化炭化水素化膜から成る群より選ばれた少なくとも１種から成る中間層を備えていることを特徴とする請求項１～１１のいずれか２つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１３．　上記ＤＬＣ膜が陰極と直面対向する位置にドロップレット捕集手段を備えたフィルタードアーク蒸着装置によりコーティングされていることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１４．　ドリル、エンドミル、エンドミル加工用刃先交換型チップ、フライス加工用刃先交換型チップ、旋削用刃先交換チップ、メタルソー、歯きり工具、リーマ、又はタップであることを特徴とする請求項１～１３のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１５．　アルミニウム合金材Ａ５０５２、ＡＣ４Ａ（Ｔ６処理）及びＡＤＣ１２を被切削材として乾式切削加工した場合に、加工に伴って得られる切り屑カール半径のＤＬＣ被覆未処理のチップによるカール半径に対する比率が０．７以下であることを特徴とする請求項１～１４のいず

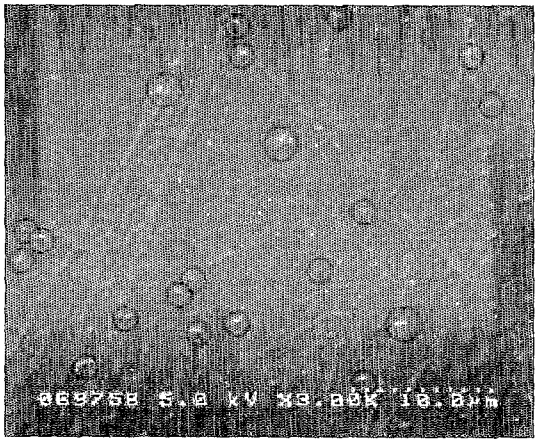
れか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１６．　アルミニウム合金材Ａ５０５２を被切削材として乾式切削加工した場合に、切削初期における切削抵抗のＤＬＣ被覆未処理のチップによる切削抵抗に対する比率が、主分力で０．６以下、背分力で０．７以下、主分力と背分力と送り分力の合力で０．７以下であることを特徴とする請求項１～１５のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

１７．　成型加工用パンチ又はダイであることを特徴とする請求項１～１３のいずれか１つの項に記載のＤＬＣ被覆工具。

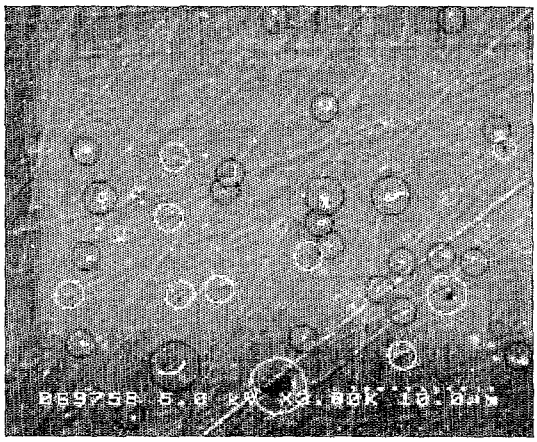
図 1

(a)



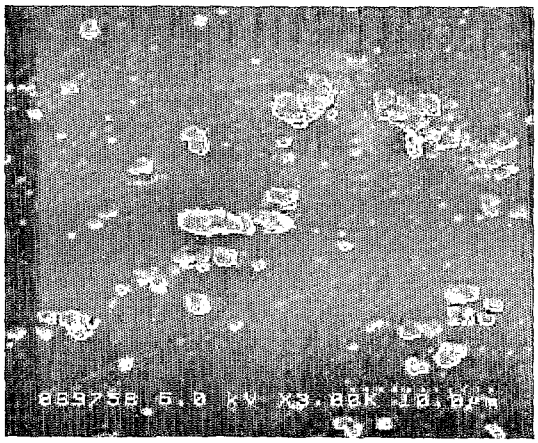
(T-FAD)

(b)



(NFA)

(b)



(従来FAD)

図 2

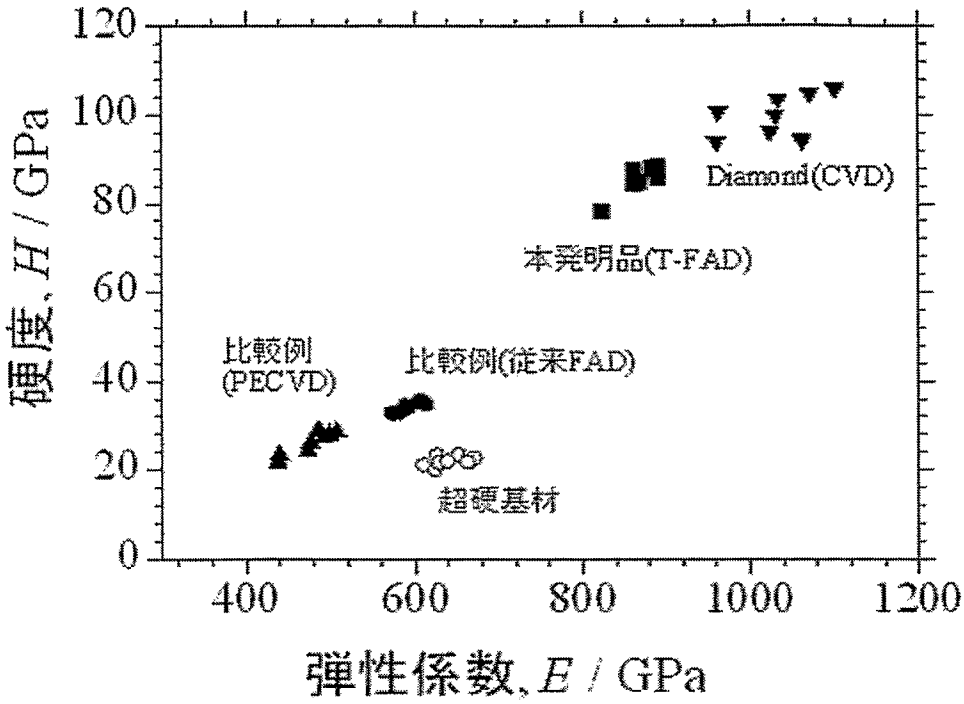

硬度、H / GPa
弾性係数、E / GPa
Diamond(CVD)
本発明品(T-FAD)
比較例
(PECVD)
比較例(従来FAD)
超硬基材
120
100
80
60
40
20
0
400
600
800
1000
1200

図 3

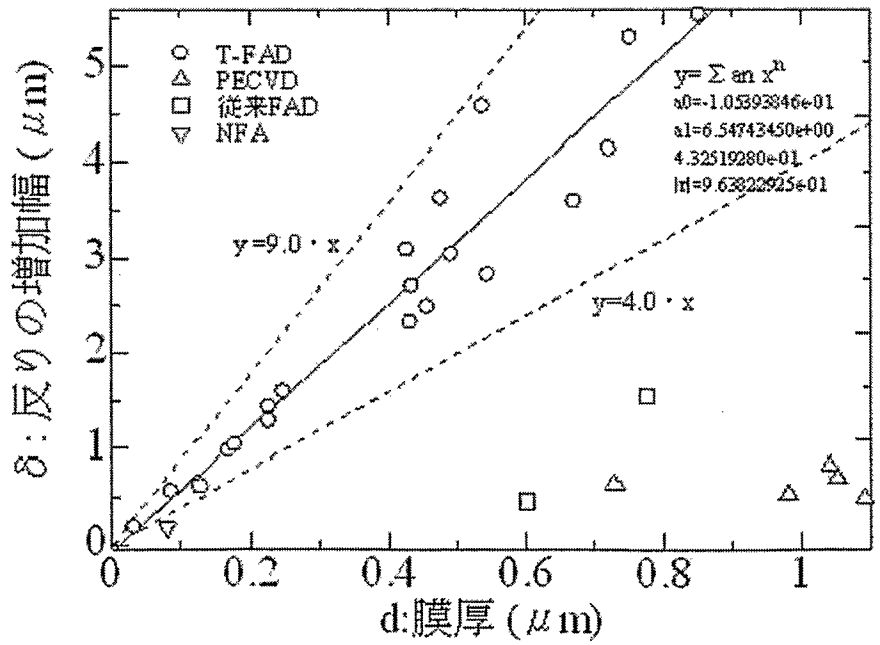

δ：反りの増加幅（μm）
d:膜厚（μm）
T-FAD
PECVD
従来FAD
NFA
y=9.0・x
y=4.0・x
y= Σ an x^n
a0=-1.05393846e-01
a1=6.54743450e+00
4.32519280e-01
r=9.63822925e-01
0
1
2
3
4
5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

図 4

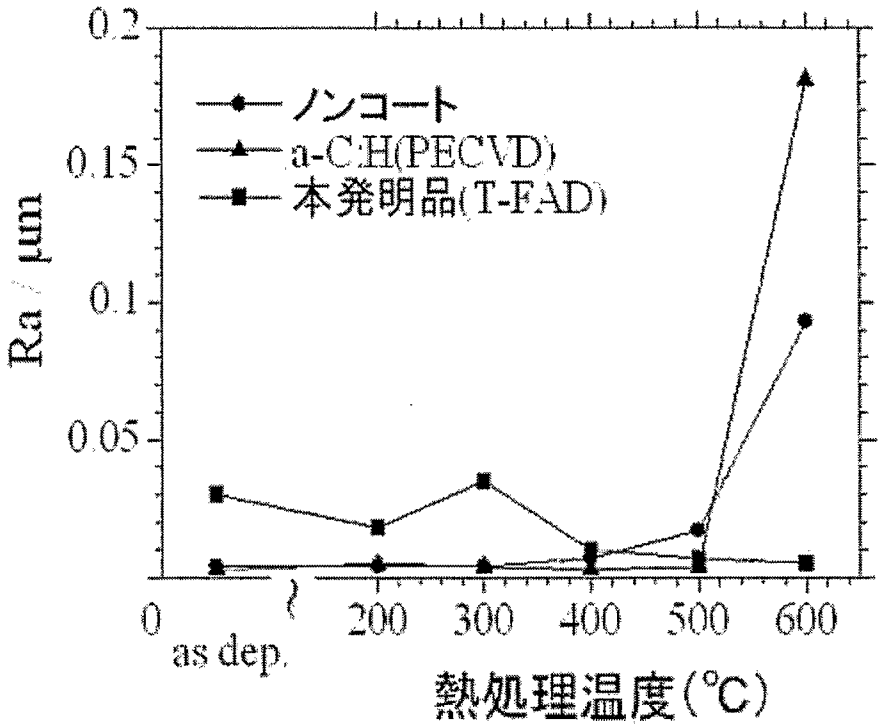

0.2
0.15
0.1
0.05
Ra / μm
ノンコート
a-C:H(PECVD)
本発明品(T-FAD)
0
as dep.
200
300
400
500
600
熱処理温度(℃)

図 5

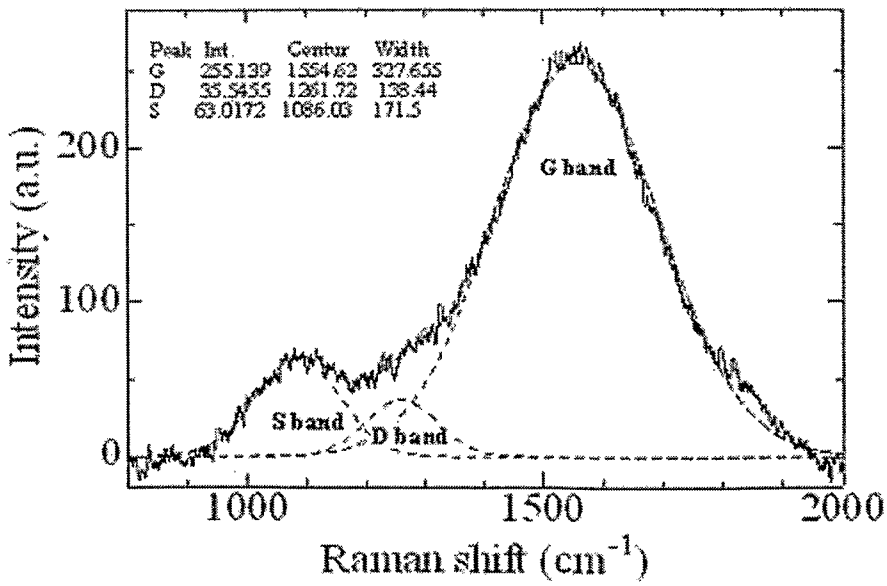

Peak Int. Centur Width
G 255.139 1554.62 327.655
D 35.5455 1261.72 138.44
S 63.0172 1086.03 171.5
G band
S band
D band
Intensity (a.u.)
200
100
0
1000
1500
2000
Raman shift (cm-1)

図 6

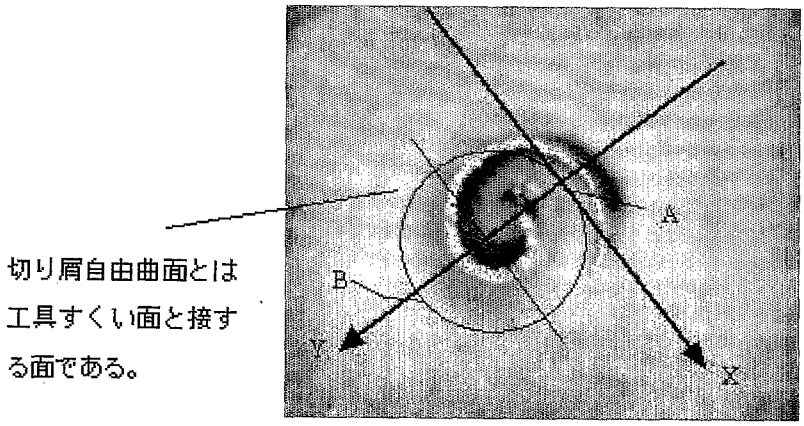
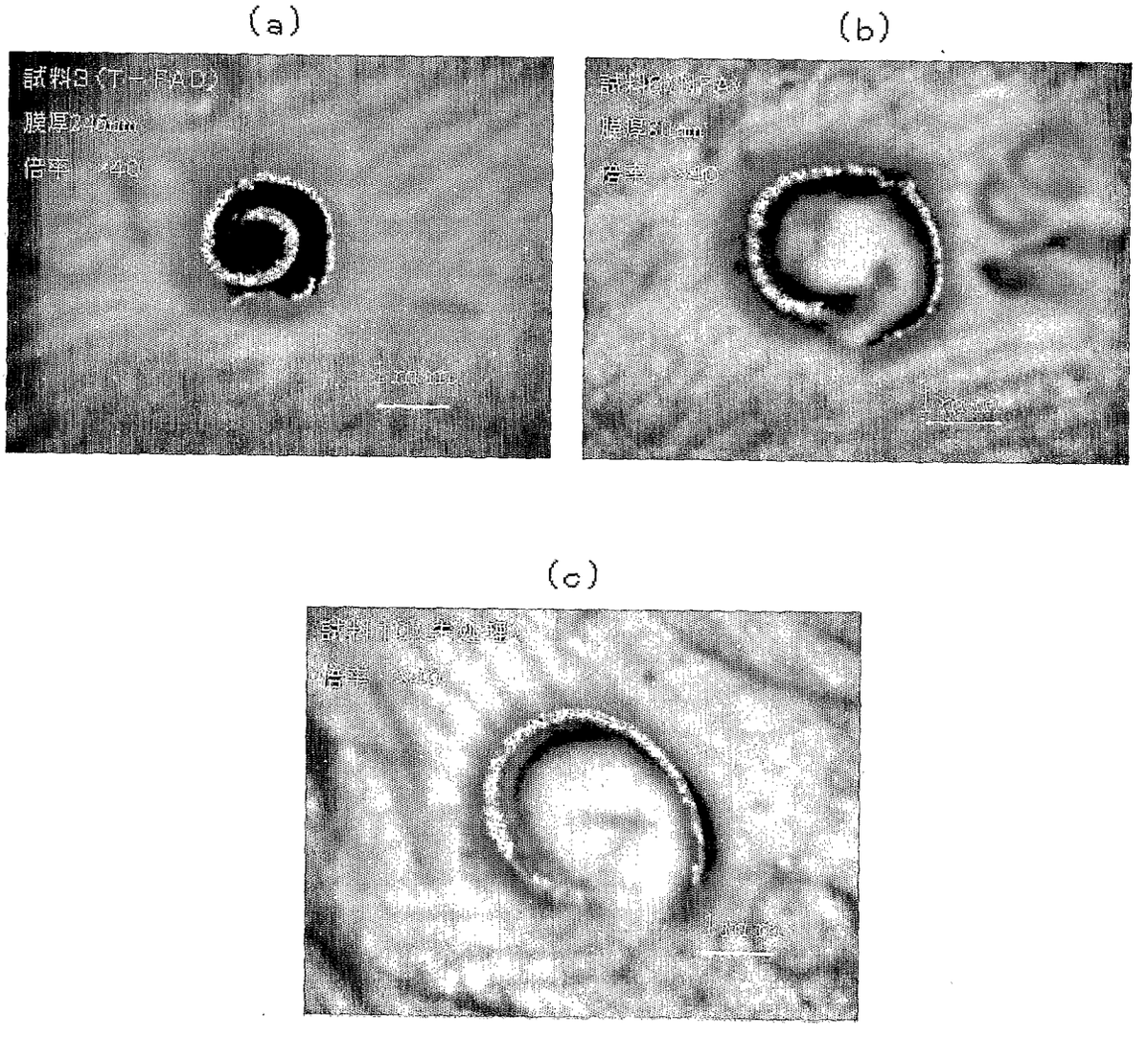


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060089

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, *C23C14/06*(2006.01)i, *C30B29/04*(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, C23C14/06, C30B29/04

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 A	JP 2003-62708 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Par. Nos. [0013], [0032] to [0038], [0060] to [0065]; table 1 & US 2003/0054171 A1 & EP 1266879 A2	1-7,9-17 8
Y A	JP 2001-192864 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Par. No. [0136]; table 29 & EP 1067211 A1	1-7,9-17 8

☒ 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
13 August, 2008 (13.08.08)	26 August, 2008 (26.08.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-188916 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 25 July, 1995 (25.07.95), Par. Nos. [0022] to [0024]; table 1; Figs. 1 to 2 & US 5401543 A & EP 0652301 A1	1-7,9-17 8
Y	JP 2007-83382 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 05 April, 2007 (05.04.07), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0063] to [0069]; table 1 (Family: none)	3
Y	JP 2003-251503 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 September, 2003 (09.09.03), Par. Nos. [0029], [0035]; tables 1 to 2 & US 2003/0118412 A1	5,11
A	JP 10-324971 A (Kyocera Corp.), 08 December, 1998 (08.12.98), Par. No. [0013]; example 1; tables 1 to 2; Fig. 1 & US 5981060 A	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/060089

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 has a special technical feature that the DLC film has required density, surface roughness, and occupancy area ratio of convexed and recessed parts, while the invention of claim 8 has a special technical feature that the DLC film exhibits required band peak intensity ratio and peak area ratio in the Raman spectrum.

Thus, these two inventions do not involve the same or corresponding special technical feature, so that the inventions claimed do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６００８９

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, C23C14/06(2006.01)i, C30B29/04(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, C23C14/06, C30B29/04

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2003-62708 A (住友電気工業株式会社) 2003.03.05, 段落【0013】, 【0032】-【0038】, 【0060】-【0065】, 表 1	1-7,9-17
A	& US 2003/0054171 A1 & EP 1266879 A2	8
Y	JP 2001-192864 A (住友電気工業株式会社) 2001.07.17, 段落【0136】, 表 29 & EP 1067211 A1	1-7,9-17
A		8

☑　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 １３．０８．２００８	国際調査報告の発送日 ２６．０８．２００８
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　３９３４ 小川　真 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２４

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 7-188916 A（ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー）1995.07.25，段落【0022】-【0024】，表1，図1-2 & US 5401543 A & EP 0652301 A1	1-7,9-17
A		8
Y	JP 2007-83382 A（住友電工ハードメタル株式会社）2007.04.05，請求項1-2，段落【0063】-【0069】，表1（ファミリーなし）	3
Y	JP 2003-251503 A（住友電気工業株式会社）2003.09.09，段落【0029】，【0035】，表1-2 & US 2003/0118412 A1	5,11
A	JP 10-324971 A（京セラ株式会社）1998.12.08，段落【0013】，実施例1，表1-2，図1 & US 5981060 A	8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６００８９

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１に係る発明は、ＤＬＣ膜が、所要の密度、表面粗さ及び凹凸占有面積率を備えるという特別な技術的特徴を有する。

一方、請求の範囲８に係る発明は、ＤＬＣ膜が、ラマンスペクトルにおいて所要のバンドのピーク強度比及びピーク面積比を備えるという特別な技術的特徴を有する。

したがって、これら二つの発明は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有するものではないので、本願請求の範囲にかかる発明は、発明の単一性の要件を満たさない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。