

(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  
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/156884 A1

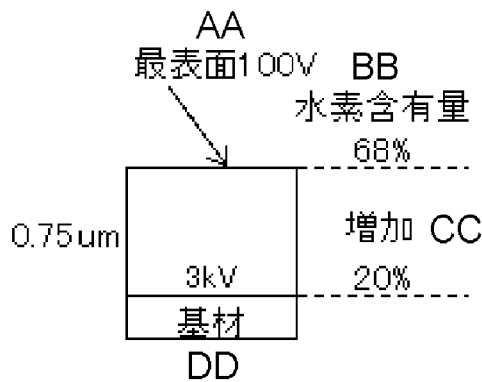
- (51) 国際特許分類:  
C23C 16/27 (2006.01) A44C 25/00 (2006.01)  
A44C 1/00 (2006.01) C23C 16/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057539
- (22) 国際出願日: 2014年3月19日(19.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-068677 2013年3月28日(28.03.2013) JP
- (71) 出願人: シチズンホールディングス株式会社  
(CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511  
東京都西東京市田無町六丁目1番12号 Tokyo  
(JP). シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無  
町六丁目1番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 敦(TANAKA, Osamu); 〒1888511 東  
京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズ  
ン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: DECORATIVE ARTICLE HAVING BLACK RIGID COATING FILM

(54) 発明の名称: 黒色硬質皮膜を有する装飾品

【図8】



- AA OUTERMOST SURFACE
- BB HYDROGEN CONTENT
- CC INCREASE
- DD BASE

(57) Abstract: [Problem] To provide a decorative article having a black rigid coating film which is highly inhibited from suffering a decrease in appearance quality due to the use, such as scratches, and which has excellent decorative properties. [Solution] This decorative article comprises a base and, formed on the base, a black rigid coating film constituted of diamond-like carbon, and is characterized in that the hydrogen content in the surface of the black rigid coating film on the reverse side from the base is higher than the hydrogen content in the surface of the black rigid coating film on the base side and that the hydrogen content in the surface of the black rigid coating film on the reverse side from the base is 30.0-75.0 at%.

(57) 要約: [課題] 使用に伴う傷などの外観品質低下の抑制に優れ、しかも装飾性に優れた黒色硬質皮膜を有する装飾品を提供すること。 [解決手段] 本発明に係る装飾品は、基材と、上記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品であって、上記黒色硬質皮膜における上記基材側の表面での水素含有量よりも、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0~75.0atmであることを特徴とする。



WO 2014/156884 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称： 黒色硬質皮膜を有する装飾品

### 技術分野

[0001] 本発明は、黒色硬質皮膜を有する装飾品に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、時計外装部品、ネックレス、ペンダント、ブローチ等の装飾品には、部分加工が容易な軟質基材であるステンレス、Ti、Ti合金または黄銅などが広く採用されている。しかしながら、これらの軟質基材を加工した装飾品では、使用に伴う傷などの外観品質低下が問題であり、その対策として様々な表面処理技術が用いられている。

[0003] また、前述の時計外装部品では、高い外観品質および装飾性が要求されており、そのための装飾の一例として、表面処理技術による黒色皮膜の形成が行われている。

表面処理技術を用いた黒色皮膜の一例として、湿式メッキ法を用いたニッケル・リン合金皮膜が挙げられる（特許文献1参照）。しかしながら、皮膜自体が軟質であるため、前述の傷等による外観品質の低下を解決するには至らない。

[0004] また、黒色皮膜の別例として、プラズマ重合処理により形成されるダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜が挙げられる。DLC膜は炭素よりなり、 $sp^3$ 構造と $sp^2$ 構造の混成軌道よりなる、非晶質な構造を有する。また、より一般的には膜中に水素を10～30原子%含有する。

[0005] DLC皮膜は時計外装部品または装飾品の基材として用いられるステンレス、Ti、Ti合金または黄銅などの軟質基材に比べて硬質であり、前述の使用に伴う傷などの外観品質低下の抑制に優れる（特許文献2参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-332111号公報

特許文献2：特開平04-080364号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、そのような硬質で耐傷付き性に優れたDLC皮膜の外観色調は、前述の湿式メッキ法を用いたニッケル・リン合金皮膜に比べ灰色であり、装飾性に改善の余地がある。また、装飾性を優先した、より黒色なDLC皮膜は低硬度であり、耐傷付き性に改善の余地がある。このように、黒色コーティングの装飾性と硬度とは相反しており、トレードオフの関係といえる。

[0008] したがって、本発明の目的は、使用に伴う傷などの外観品質低下の抑制に優れ、しかも装飾性に優れた黒色硬質皮膜を有する装飾品を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る装飾品は、基材と、上記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品であって、上記黒色硬質皮膜における上記基材側の表面での水素含有量よりも、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] 本発明に係る装飾品は、硬質で傷等による外観品質の劣化が起きにくく、しかも装飾性の高い黒色の色調を有する。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図2]図2は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図3]図3は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図4]図4は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図5]図5は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図6]図6は、本発明の装飾品を説明するための図である。

[図7]図7は、バイアスと水素含有量との関係を示した図である。

[図8]図8は、実施例1で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図9]図9は、実施例1で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図10]図10は、実施例2で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図11]図11は、実施例2で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図12]図12は、実施例3で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図13]図13は、実施例3で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図14]図14は、実施例4で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図15]図15は、実施例4で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図16]図16は、実施例5で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図17]図17は、実施例5で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図18]図18は、実施例6で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図19]図19は、実施例6で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図20]図20は、比較例1で作製した装飾品を模式的に示した図である。

[図21]図21は、比較例1で作製した装飾品の分光反射率の測定結果を示した図である。

[図22]図22は、実施例1で作製した装飾品のRBS測定の結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について具体的に説明する。

<装飾品>

本発明に係る装飾品は、図1に示すように、基材11と、該基材11上に形成されたダイヤモンドライクカーボン(DLC)からなる黒色硬質皮膜12とを有する装飾品10である。

[0013] [基材]

本発明に用いる基材は、金属、セラミックスまたはプラスチックから形成される基材である。金属(合金を含む)として、具体的にはステンレス鋼、チタン、チタン合金、銅、銅合金、タングステン、または硬質化処理したステンレス鋼、チタン、チタン合金などが挙げられる。これらの金属は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記基材の形状については限定されない。

[0014] [黒色硬質皮膜]

黒色硬質皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)からなる。このDLCからなる皮膜は、炭素と水素とを含み、ダイヤモンド構造に対応する $sp^3$ 結合を有する炭素と、グラファイト構造に対応する $sp^2$ 結合を有する炭素とが不規則に混在する非晶質の膜である。

[0015] 本発明においては、黒色硬質皮膜における基材側の表面101での水素含有量よりも、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面102での水素含有量の方が大きい(図1参照)。具体的には、水素含有量が基材から離れるにしたがって増加している態様が挙げられ、たとえば、基材から離れるにしたがって直線的または曲線的のように連続的に増加している場合や、基材から離れるにしたがって階段状のように不連続的(間欠的)に増加している場合がある。また、本発明においては、黒色硬質皮膜における基材側の表面での水素含有量よりも、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きいという要件を満たしていればよく、基材から離れるにしたがって連続的または不連続的(間欠的)に水素含有量が減少する領域を含む態様であってもよい。なお、本明細書において、「基材から離れるにしたがって」とは、「基材の表面から基材と垂直な黒色硬質皮膜の厚さ方向

にしたがって」を意味する。

[0016] このように、黒色硬質皮膜における基材側の領域は水素含有量が小さく、高い硬度を有する一方、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の領域は水素含有量が大きく、装飾性の高い黒色色調を有する。本発明の黒色硬質皮膜では、水素含有量が小さい領域の上に水素含有量が大きい領域が形成されているため、黒色色調と、高い硬度および耐傷性とが両立できる。

[0017] また、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量は30.0～75.0atm%、好ましくは30.0～70.0atm%である。基材側とは反対側の表面での水素含有量が上記範囲にあると、装飾性の高い黒色色調が得られる。すなわち、装飾性の高い黒色色調の指標となるLab色空間表示におけるL\*が41以下という要件を満たすことができる。

[0018] さらに、黒色硬質皮膜における基材側の表面での水素含有量は、硬度の観点から、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量より小さく、かつ好ましくは0～20.0atm%、より好ましくは15.0～20.0atm%である。

[0019] 黒色硬質皮膜の厚さは、好ましくは0.4～3.0 $\mu$ m、より好ましくは1.0～2.0 $\mu$ mである。厚さがこの範囲にあると、より好ましい黒色色調と、さらに高い硬度および耐傷性とが両立できる。

[0020] (傾斜層)

上記黒色硬質皮膜は、DLCからなる傾斜層を含むことが好ましい。この傾斜層中の水素含有量は基材から離れるにしたがって(たとえば連続的に)増加しており、傾斜層における基材側とは反対側の表面での水素含有量は、好ましくは30.0～75.0atm%、より好ましくは30.0～70.0atm%である。

[0021] また、傾斜層における基材側の表面での水素含有量は、好ましくは0～20.0atm%、より好ましくは15.0～20.0atm%である。

水素含有量が基材から離れるにしたがって(たとえば連続的に)増加していると、黒色硬質皮膜の干渉縞が見られにくくなり、好ましい外観となる。

なお、干渉縞が見られない場合は、波長350～750nmにおける分光反射率を測定すると、値のばらつきが小さく、たとえば波長350～750nmにおける分光反射率の最大値と最小値との差は5.0%以下となる。

傾斜層の厚さは、好ましくは0.02～3.0 $\mu$ m、より好ましくは1.0～2.0 $\mu$ mである。厚さがこの範囲にあると、干渉縞の出現をより抑え得る。

[0022] (低水素含有量層)

上記黒色硬質皮膜は、傾斜層よりも基材側に形成されたDLCからなる低水素含有量層をさらに含むことが好ましい。この低水素含有量層中の水素含有量は、好ましくは30.0atm%未満、より好ましくは15.0～20.0atm%である。

[0023] 基材側に、傾斜層よりも水素含有量が小さく、硬度が高い低水素含有量層が形成されていると、黒色硬質皮膜全体の硬度および耐傷性が高められる。また、低水素含有量層は光を吸収するため、干渉縞の出現が抑えられる。ここで、低水素含有量層全体における水素含有量は、傾斜層全体における水素含有量よりも小さいことが好ましい。

低水素含有量層の厚さは、硬度および耐傷性の観点から、好ましくは0.1～1.0 $\mu$ m、より好ましくは0.2～0.5 $\mu$ mである。

[0024] (最表面層)

上記黒色硬質皮膜は、傾斜層に対して基材側とは反対側に形成されたDLCからなる最表面層をさらに含むことが好ましい。最表面層中の水素含有量は、傾斜層における基材側とは反対側の表面での水素含有量に対して好ましくは±10.0atm%の量であり、より好ましくは±5.0atm%の量であり、さらに好ましくは傾斜層における基材側とは反対側の表面での水素含有量と同じ量である。また、最表面層中の水素含有量は、好ましくは30～75atm%、より好ましくは35～70atm%である。

[0025] 傾斜層上にこのような最表面層が形成されていると、より装飾性が高い黒色色調が得られる。

最表面層の厚さは、色調の観点から、好ましくは $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ である。

[0026] (その他の元素)

本発明に用いるDLCからなる層、すなわち傾斜層、低水素含有量層、最表面層は、F、Si、Ge、B、Al、Ti、V、Cr、Ni、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wなどのその他の元素をさらに含んでもよい。その他の元素は合計で、DLCからなる層に含まれる炭素、水素、およびその他の元素の合計 $100.0\text{atm}\%$ に対して、 $5.0\sim 40.0\text{atm}\%$ 含まれていてもよい。その他の元素が含まれていると、硬度の上昇、各層と基材との密着性向上、摩擦係数の低下、耐熱性の向上、耐摩耗性の向上、撥水性の向上、および電気抵抗の低下などの効果が見込まれる。

[0027] [密着層]

本発明の装飾品においては、基材と、該基材上に形成された上記黒色硬質皮膜との間に、密着層が形成されていてもよい。これにより、基材と黒色硬質皮膜との密着性を高めることができる。

[0028] 密着層としては、Si、Ge、Al、Ti、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wなどの元素からなる層、これらの元素と炭素とを含む化合物からなる層が挙げられる。

密着層の厚さは、密着性の観点から、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ である。

[0029] [装飾品の態様]

本発明の装飾品としては、上記のように、基材と、基材上に形成されたDLCからなる黒色硬質皮膜を有しており、黒色硬質皮膜における基材側の表面での水素含有量よりも、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量が $30.0\sim 75.0\text{atm}\%$ であれば、特に限定されないが、たとえば以下のような態様が挙げられる。

[0030] (態様A～D)

本発明の装飾品の態様としては、図1に示すように、基材11上に黒色硬質皮膜12が形成された装飾品10が挙げられるが、さらに具体的には、黒色硬質皮膜中の水素含有量が基材から離れるにしたがって連続的に直線的に増加している態様Aが挙げられる（図5参照）。また、態様A'のように、黒色硬質皮膜中の水素含有量が基材から離れるにしたがって連続的に曲線的に増加している態様や、態様Bのように、黒色硬質皮膜中の水素含有量が基材から離れるにしたがって不連続的（間欠的）に階段状に増加している態様も挙げられる（図5参照）。また、態様A、A'、Bに対して、基材から離れるにしたがって水素含有量が連続的または不連続的（間欠的）に減少する領域を含み、その後連続的または不連続的（間欠的）に増加している態様C、C'、Dも挙げられる（図5参照）。

[0031] さらに、態様A、A'、C、C'において、基材から離れるにしたがって水素含有量が不連続的（間欠的）に増加している領域を含んでいる態様や、態様B、Dにおいて、基材から離れるにしたがって水素含有量が連続的に増加している領域を含んでいる態様も挙げられる。

[0032] これらの態様においては、いずれも黒色硬質皮膜における基材側に水素含有量が小さく、高い硬度を有する領域があり、該領域の上に水素含有量が大きく、黒色色調を有する領域があるため、黒色色調と、高い硬度および耐傷性とが両立できる。

[0033] （態様E）

本発明の装飾品の態様としては、図2に示すように、基材21側から黒色硬質皮膜22として低水素含有量層23および傾斜層26がこの順で形成されている装飾品20も挙げられる（態様E）。この態様Eでは、傾斜層26中の水素含有量が基材から離れるにしたがって（たとえば連続的に）増加しており、低水素含有量層における傾斜層側の表面201での水素含有量と、傾斜層における低水素含有量層側の表面202での水素含有量とが同じ量である（図6参照）。

[0034] 上述のように、低水素含有量層および傾斜層を形成することにより、黒色

硬質皮膜全体の硬度および耐傷性をもたらされ、干渉縞のない黒色色調が得られる。さらに、低水素含有量層における傾斜層側の表面での水素含有量と、傾斜層における低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であるため、干渉縞の出現がより抑えられ、好ましい外観となる。

[0035] 態様Eにおいて、低水素含有量層の水素含有量は、硬度および耐傷性の観点から、好ましくは30.0atm%未満、より好ましくは15.0~20.0atm%である。また、傾斜層の水素含有量は、色調の観点から、基材から離れるにしたがって、低水素含有量層における傾斜層側の表面での水素含有量から、30.0~75.0atm%まで増加することが好ましく、30.0~70.0atm%まで増加することがより好ましい。

[0036] 態様Eにおいて、低水素含有量層の厚さは、硬度および耐傷性の観点から、好ましくは0.2~1.0 $\mu$ m、より好ましくは0.4~0.6 $\mu$ mである。また、傾斜層の厚さは、色調の観点から、好ましくは0.01~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.02~0.2 $\mu$ mである。

[0037] (態様F)

本発明の装飾品の態様としては、図3に示すように、基材31上の黒色硬質皮膜32が、低水素含有量層として第一の低水素含有量層33および第二の低水素含有量層34を含むとともに、DLCからなる中間層35をさらに含む装飾品30も挙げられる(態様F)。この態様Fでは、基材31側から第一の低水素含有量層33、中間層35、第二の低水素含有量層34および傾斜層36がこの順で形成されており、第一の低水素含有量層中の水素含有量が第二の低水素含有量層中の水素含有量よりも小さく、中間層中の水素含有量および傾斜層中の水素含有量が基材から離れるにしたがって(たとえば連続的に)増加している(図6参照)。この態様Fでは、第一の低水素含有量層における中間層側の表面301での水素含有量と、中間層における第一の低水素含有量層側の表面302での水素含有量とが同じ量であり、中間層における第二の低水素含有量層側の表面303での水素含有量と、第二の低水素含有量層における中間層側の表面304での水素含有量とが同じ量であ

り、第二の低水素含有量層における傾斜層側の表面305での水素含有量と、傾斜層における第二の低水素含有量層側の表面306での水素含有量とが同じ量である。

[0038] 上述のように、低水素含有量層および傾斜層を形成することにより、黒色硬質皮膜全体の硬度および耐傷性をもたらされ、干渉縞のない黒色色調が得られる。さらに、第二の低水素含有量層に比べて水素含有量が少ない第一の低水素含有量層は光をより吸収するため、干渉縞の出現がさらに抑えられ、第一の低水素含有量層に比べて水素含有量が多い第二の低水素含有量層はより高い硬度を有するため、黒色硬質皮膜全体の硬度および耐傷性がさらに改善できる。また、各層の境目の水素含有量が同じ量であるため、干渉縞の出現がより抑えられ、好ましい外観となる。

[0039] 態様Fにおいて、第一の低水素含有量層の水素含有量は、干渉縞の抑制の観点から、好ましくは21.0atm%未満、より好ましくは10.0~20.0atm%であり、第二の低水素含有量層の水素含有量は、硬度および耐傷性の観点から、第一の低水素含有量層中の水素含有量よりも大きく、かつ好ましくは21.0atm%以上30.0atm%未満、より好ましくは21.0~25.0atm%である。なお、中間層の水素含有量は、基材から離れるにしたがって、第一の低水素含有量層での水素含有量から、第二の低水素含有量層での水素含有量まで増加している。また、傾斜層の水素含有量は、色調の観点から、基材から離れるにしたがって、第二の低水素含有量層における傾斜層側の表面での水素含有量から、30.0~75.0atm%まで増加することが好ましく、30.0~70.0atm%まで増加することがより好ましい。

[0040] 態様Fにおいて、第一の低水素含有量層の厚さは、干渉縞の抑制の観点から、好ましくは0.1~0.7 $\mu$ m、より好ましくは0.2~0.3 $\mu$ mであり、第二の低水素含有量層の厚さは、硬度および耐傷性の観点から、好ましくは0.1~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.2~0.3 $\mu$ mである。また、中間層の厚さは、干渉縞の抑制の観点から、好ましくは0.05~0.

5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1~0.2  $\mu\text{m}$ であり、傾斜層の厚さは、色調の観点から、好ましくは0.01~0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.02~0.2  $\mu\text{m}$ である。

[0041] (態様G)

本発明の装飾品の態様としては、図4に示すように、態様Fに対して、黒色硬質皮膜32が、傾斜層に対して基材側とは反対側に形成されたDLCからなる最表面層37をさらに含む態様も挙げられる(態様G)。最表面層中の水素含有量は、傾斜層における基材側とは反対側の表面307での水素含有量に対して好ましくは±10.0 at m%の量であり、より好ましくは±5.0 at m%の量であり、さらに好ましくは傾斜層における基材側とは反対側の表面307での水素含有量と同じ量である。なお、図6では、最表面層中の水素含有量が、傾斜層における基材側とは反対側の表面307での水素含有量と同じ量である場合を示している。

[0042] 傾斜層上にこのような最表面層が形成されていると、より装飾性の高い黒色色調が得られる。

態様Gにおいては、最表面層の厚さは、色調の観点から、好ましくは0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.01~0.05  $\mu\text{m}$ である。

[0043] なお、上記態様E~Gの説明で用いた図6において、傾斜層および中間層では、基材から離れるにしたがって水素含有量は直線的に増加しているが、曲線的に増加していたり、直線的な領域と曲線的な領域が組み合わさっていたり、勾配の異なる直線的な領域が組み合わさっていたりしていてもよい。

[0044] また、上記態様E~Gの傾斜層における水素含有量は、具体的には、図6に示す点Aと点Bとを結ぶ直線の傾きの絶対値よりも点Bと点Cとを結ぶ直線の傾きの絶対値の方が大きくなるように増加している。ここで、点Aは、基材表面上での水素含有量、点Bは、傾斜層の基材側の表面での水素含有量、点Cは、傾斜層の基材と反対側の表面での水素含有量を表す。

[0045] (その他の態様)

上述した態様に対して、基材と黒色硬質皮膜との間に密着層が形成されて

いる態様が挙げられる。

上述した本発明の装飾品の膜硬度は、通常HV1000以上、好ましくはHV1200～1800であり、耐傷性に優れる。

[0046] <装飾品の製造方法>

本発明の装飾品の製造方法は、上述した装飾品の製造方法である。すなわち、基材と、基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品の製造方法であって、プラズマCVD法により黒色硬質皮膜を形成する黒色硬質皮膜形成工程を含む。この黒色硬質皮膜形成工程では、黒色硬質皮膜における基材側の表面での水素含有量よりも、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、黒色硬質皮膜における基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%となるように、黒色硬質皮膜を形成する。

[0047] 黒色硬質皮膜形成工程では、具体的には、真空装置にセットした基材にマイナスの電圧を印加し、原料物質を含むガスをプラズマ化し化学反応させた後に、上記基材上に吸着コーティングして皮膜を形成する。

[0048] 原料物質を含むガスとしては、メタン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素ガスが好適に用いられる。これにより、炭素および水素を含むDLCからなる皮膜が形成できる。

基材に印加する電圧は、通常100.0V～5.0kVである。皮膜形成開始からの時間に対して適宜電圧を設定することにより、黒色硬質皮膜における水素含有量を上記範囲にコントロールできる。たとえば、上述した傾斜層、中間層については、具体的には層の形成中に電圧を適宜小さくしていくことで、層中での水素含有量を増加させられる。

[0049] より具体的には、水素含有量については、基材に印加する電圧と水素含有量との関係を予め求めておき、実際の黒色硬質皮膜の際には、電圧のコントロールのみを行う方法が好適に用いられる。厚さについては、単位時間当たりの成膜速度を予め求めておき、実際の黒色硬質皮膜の際には、皮膜形成時間のコントロールのみを行う方法が好適に用いられる。実際の黒色硬質皮膜

中の水素含有量および厚さは共鳴核反応法（N R A）およびラザフォード後方散乱分光法（R B S）により求めることができる。

[0050] なお、黒色硬質皮膜中に上述したその他の元素を含ませるためには、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法などの物理気相成長法や、イオン化蒸着法、R F プラズマC V D法などの化学気相成長法（C V D）が好適に用いられる。

[0051] 例えば、C V Dの一つであるイオン化蒸着法を用いてD L C膜中に例えばS iを含ませるには、メタン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素ガスにテトラメチルシランのような有機珪素化合物ガスを混合して真空装置内に導入し、イオン源を用いて混合ガスをプラズマ化し、基材に負電圧を印加することで基材表面にS iを含んだD L Cを形成する。この手法では、炭化水素ガスに混合するガスを他のものに変えることで、ホウ素を含んだD L Cや、フッ素を含んだD L Cなどを形成することが可能である。

[0052] また、P V Dの一つであるスパッタリング法を用いてD L C膜中に例えばC rを含ませるには、メタン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素ガスをイオン化して基材表面にD L Cを形成すると同時に、D Cスパッタリング法によってC rをスパッタしてD L C膜中にC rを含ませる。また、スパッタリング法以外にアーク法やイオンプレーティング法によってC rを蒸発し、D L C膜中に含ませることも可能である。この手法では、固体材料を他の固体に変えることで、F、S i、G e、B、A l、T i、V、N i、Z r、N b、M o、H f、T a、Wなどのその他の元素を含んだD L Cを形成することが可能である。

[0053] また、基材と黒色硬質皮膜との間に密着層を形成する場合は、黒色硬質皮膜形成工程に先立って、密着層形成工程を行い、次いで、密着層が形成された基材に対して上記黒色硬質皮膜形成工程を行う。

[0054] 密着層形成工程は、湿式メッキ法または乾式メッキ法により基材上に密着層を形成する工程である。乾式メッキ法としては、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法、イオンビーム等の物理的蒸着法（P V D）

、CVDなどが挙げられる。これらのうちで、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法が好適に用いられる。

[0055] <装飾品>

本発明の装飾品としては、時計、ネックレス、ペンダント、ブローチ、眼鏡などが挙げられる。これらは、一部が上記装飾品で構成されていても、全部が上記装飾品で構成されていてもよい。

[0056] 時計は、光発電時計、熱発電時計、電波受信型自己修正時計、機械式時計、一般の電子式時計のいずれであってもよい。このような時計は、上記装飾品を用いて公知の方法により製造される。特に腕時計はシャツとの擦れや、机、壁などに衝突することにより傷が入りやすい装飾品の一例である。本発明の装飾品を時計に形成することにより、長年にわたり傷が入りにくくなり、黒色色調や外観が非常にきれいな状態で維持できる。

[0057] 以上より、本発明はたとえば以下の(1)～(8)に関する。

(1) 基材と、上記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品であって、

上記黒色硬質皮膜における上記基材側の表面での水素含有量よりも、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%であることを特徴とする装飾品。

このような装飾品によれば、黒色色調と、高い硬度および耐傷性とが両立できる。

[0058] (2) 上記黒色硬質皮膜が、ダイヤモンドライクカーボンからなる傾斜層を含み、

上記傾斜層中の水素含有量が上記基材から離れるにしたがって(たとえば連続的に)増加しており、

上記傾斜層における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%であることを特徴とする(1)に記載の装飾品。

このような装飾品は、黒色硬質皮膜の干渉縞が見られにくく、好ましい外

観を有する。

[0059] (3) 上記黒色硬質皮膜が、上記傾斜層よりも上記基材側に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる低水素含有量層をさらに含み、

上記低水素含有量層中の水素含有量が30.0atm%未満であることを特徴とする(2)に記載の装飾品。

このような装飾品は、黒色硬質皮膜全体の硬度および耐傷性も高く、干渉縞が見られにくい。

[0060] (4) 上記基材側から、上記低水素含有量層および上記傾斜層がこの順で形成されており、上記低水素含有量層における上記傾斜層側の表面での水素含有量と、上記傾斜層における上記低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であることを特徴とする(3)に記載の装飾品。

[0061] (5) 上記黒色硬質皮膜層が、上記低水素含有量層として第一の低水素含有量層および第二の低水素含有量層を含むとともに、ダイヤモンドライクカーボンからなる中間層をさらに含み、

上記基材側から、上記第一の低水素含有量層、上記中間層、上記第二の低水素含有量層および上記傾斜層がこの順で形成されており、

上記第一の低水素含有量層中の水素含有量が上記第二の低水素含有量層中の水素含有量よりも小さく、

上記中間層中の水素含有量が上記基材から離れるにしたがって(たとえば連続的に)増加しており、

上記第一の低水素含有量層における上記中間層側の表面での水素含有量と、上記中間層における上記第一の低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であり、上記中間層における上記第二の低水素含有量層側の表面での水素含有量と、上記第二の低水素含有量層における上記中間層側の表面での水素含有量とが同じ量であり、上記第二の低水素含有量層における上記傾斜層側の表面での水素含有量と、上記傾斜層における上記第二の低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であることを特徴とする(3)に記載の装飾品。

上記（４）、（５）の装飾品は、黒色硬質皮膜全体の硬度および耐傷性もより高く、干渉縞がより見られにくい。

- [0062] （６） 上記黒色硬質皮膜が、上記傾斜層に対して上記基材側とは反対側に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる最表面層をさらに含み、  
上記最表面層中の水素含有量が上記傾斜層における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量に対して±10.0atm%の量であることを特徴とする（２）～（５）のいずれかに記載の装飾品。

このような装飾品によれば、より装飾性が高い黒色色調が得られる。

- [0063] （７） 上記黒色硬質皮膜中の水素含有量が上記基材から離れるにしたがって増加していることを特徴とする（１）に記載の装飾品。

このような装飾品によれば、黒色色調と、高い硬度および耐傷性とが両立できる。

- [0064] （８） 基材と、上記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品の製造方法であって、

プラズマCVD法により上記黒色硬質皮膜を形成する黒色硬質皮膜形成工程を含み、

上記黒色硬質被膜形成工程は、上記黒色硬質皮膜における上記基材側の表面での水素含有量よりも、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、上記黒色硬質皮膜における上記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%となるように、上記黒色硬質皮膜を形成することを特徴とする装飾品の製造方法。

このような装飾品の製造方法によれば、上述したような黒色色調と、高い硬度および耐傷性とが両立された装飾品が得られる。

- [0065] [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0066] <測定方法>

[分光反射率およびL\*]

分光反射率および $L^*$ はコニカミノルタ社製の分光測色計CM-2600dで測定した。

[0067] [硬度]

膜硬度は、微小押込み硬さ試験機(FISCHER製H100)を用いて行った。測定子にはビッカース圧子を使用し、5mN荷重で10秒間保持した後に除荷を行い、挿入されたビッカース圧子の深さから膜硬度を算出した。

[0068] [RBS]

National Electrostatics Corporation製Pelletron 3SDHによって測定した。

[0069] [NRA]

Radiation Dynamics, Inc. 製RPEA 4.0 Dynamitronによって測定した。

[0070] <バイアスと水素含有量との関係>

CVD法の一つであるところのイオン化蒸着法によって基材表面にDLCを形成する際、基材印加したバイアスを段階的に変化させた。このようにして得られた皮膜の水素含有量の膜厚方向変化をNRAによって分析し、バイアスと水素含有量の関係を得た(図7)。

[0071] 実施例、比較例においては、上記バイアスと水素含有量の関係を用い、バイアスをコントロールして黒色硬質皮膜を形成し、所望の水素含有量を有する皮膜が形成されているとみなした。

[0072] <皮膜形成時間と膜厚との関係>

基材に任意の一定条件で一定時間皮膜を形成し、形成された皮膜の膜厚を測定した。具体的には、Si基材表面の一部の領域にマスクを付けて成膜し、成膜後にマスクを外し、膜の付着していないマスク領域と、膜の付着した非マスク領域との段差を計測して膜厚を測定した。この段差測定にはULVAC社製触針式表面形状測定器Dektak6Mを使用した。得られた膜厚を成膜時間で除算する事によって、単位時間当たりの成膜速度を得た。

実施例、比較例においては、上記成膜速度を用い、成膜時間をコントロー

ルして黒色硬質皮膜を形成し、所望の膜厚を有する皮膜が形成されているとみなした。

[0073] [実施例 1]

第一処理として、清浄な基材（S i 基板およびS U S 基板）を真空装置内に配置し、装置内部に設置したヒーターによって平板を 1 2 0 °C に加熱しながら装置内を真空排気した。

[0074] 次の処理として、真空装置内に不活性ガスとしての A r ガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を 1 . 0 P a に保った上でプラズマC V D 法によりアセチレンガスを分解し、基材上にD L C 層を形成した。D L C 層を形成するにあたっては、成膜初期から成膜終了に向かって、基材印加負電圧を 3 k V から 1 0 0 V へと間欠的に降圧させた。また、D L C 層の膜厚が 0 . 7 5 μ m となるよう成膜時間を調整した。

[0075] D L C 層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びA r ガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

このようにして、図 8 に模式的に示すような基材 / 0 . 7 5 μ m の黒色硬質皮膜（水素含有量 = 基材から離れるにしたがって 2 0 . 0 a t m % ~ 6 8 . 0 a t m % に階段状に増加）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図 9 に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品の L \* の測定結果を表 1 に示す。

[0076] [実施例 2]

まず、実施例 1 の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしての A r ガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を 1 . 0 P a に保った上でプラズマC V D 法によりアセチレンガスを分解し、基材上にD L C 層を形成した。D L C 層を形成するにあたっては、まずバイアス 3 k V で 0 . 6 μ m の層を形成し、次にバイアス 3 k V から 1 0 0 V へと連続的に降圧し、膜厚 0 . 2 μ m の傾斜層を形成した。これらのD L C 層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びA r ガス

の導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0077] このようにして、図10に模式的に示すような基材／0.6  $\mu\text{m}$ の低水素含有量層（水素含有量＝20.0 at m%）／0.2  $\mu\text{m}$ の傾斜層（水素含有量＝基材から離れるにしたがって20.0 at m%～68.0 at m%に増加）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図11に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

[0078] [実施例3]

まず、実施例1の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしてのArガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を1.0 Paに保った上でプラズマCVD法によりアセチレンガスを分解し、基材上にDLC層を形成した。DLC層を形成するにあたっては、まずバイアス3 kVで0.4  $\mu\text{m}$ の層を形成し、次にバイアス3 kVから1 kVへと連続的に降圧し、膜厚0.1  $\mu\text{m}$ の中間層を形成、次にバイアス1 kVで0.5  $\mu\text{m}$ の層を形成し、最後にバイアス1 kVから100 Vへと連続的に降圧し、膜厚0.1  $\mu\text{m}$ の傾斜層を形成した。これらのDLC層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びArガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0079] このようにして、図12に模式的に示すような基材／0.4  $\mu\text{m}$ の第一の低水素含有量層（水素含有量＝20.0 at m%）／0.1  $\mu\text{m}$ の中間層（水素含有量＝基材から離れるにしたがって20.0 at m%～24.0 at m%に増加）／0.5  $\mu\text{m}$ の第二の低水素含有量層（水素含有量＝24.0 at m%）／0.1  $\mu\text{m}$ の傾斜層（水素含有量＝基材から離れるにしたがって24.0 at m%～68.0 at m%に増加）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図13に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

[0080] [実施例4]

まず、実施例1の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしてのArガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を1.0Paに保った上でプラズマCVD法によりアセチレンガスを分解し、基材上にDLC層を形成した。DLC層を形成するにあたっては、まずバイアス5kVで0.1μmの層を形成し、次にバイアス5kVから1kVへと連続的に降圧し、膜厚0.1μmの中間層を形成し、次にバイアス1kVで0.2μmの層を形成し、最後にバイアス1kVから100Vへと連続的に降圧し、膜厚0.02μmの傾斜層を形成した。これらのDLC層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びArガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0081] このようにして、図14に模式的に示すような基材/0.1μmの第一の低水素含有量層（水素含有量=15.0atm%）/0.1μmの中間層（水素含有量=基材から離れるにしたがって15.0atm%~24.0atm%に増加）/0.2μmの第二の低水素含有量層（水素含有量=24.0atm%）/0.02μmの傾斜層（水素含有量=基材から離れるにしたがって24.0atm%~68.0atm%に増加）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図15に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

[0082] [実施例5]

まず、実施例1の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしてのArガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を1.0Paに保った上でプラズマCVD法によりアセチレンガスを分解し、基材上にDLC層を形成した。DLC層を形成するにあたっては、まずバイアス5kVで0.7μmの層を形成し、次にバイアス5kVから1kVへと連続的に降圧し、膜厚0.1μmの中間層を形成し、次にバイアス1kVで0.2μmの層を形成し、次にバイアス1kVから100Vへと連続的に降圧し膜厚0.03μmの傾斜層を形成し、最後にバイアス100

Vで膜厚50nmの層を形成した。これらのDLC層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びArガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0083] このようにして、図16に模式的に示すような基材/0.7μmの第一の低水素含有量層（水素含有量=15.0atm%）/0.1μmの中間層（水素含有量=基材から離れるにしたがって15.0atm%~24.0atm%に増加）/0.2μmの第二の低水素含有量層（水素含有量=24.0atm%）/0.03μmの傾斜層（水素含有量=基材から離れるにしたがって24.0atm%~68.0atm%に増加）/50nmの最表面層（水素含有量=68.0atm%）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図17に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

[0084] [実施例6]

まず、実施例1の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしてのArガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を1.0Paに保った上でプラズマCVD法によりアセチレンガスを分解し、基材上にDLC層を形成した。DLC層を形成するにあたっては、まずバイアス5kVで0.8μmの層を形成し、次にバイアス1kVで0.2μmの層を形成し、最後にバイアス100Vで膜厚50nmの層を形成した。これらのDLC層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びArガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0085] このようにして、図18に模式的に示すような基材/0.8μmの第一の低水素含有量層（水素含有量=15.0atm%）/0.2μmの第二の低水素含有量層（水素含有量=24.0atm%）/50nmの高水素含有量層（水素含有量=68.0atm%）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図19に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

## [0086] [比較例1]

まず、実施例1の第一処理と同様の処理を行い、次に真空装置内に不活性ガスとしてのArガスに加え、原料ガスとしてアセチレンガスを導入し、装置内圧力を1.0Paに保った上でプラズマCVD法によりアセチレンガスを分解し、基材にバイアス3kVを印加して膜厚0.8 $\mu$ mのDLC層を形成した。DLC層が形成された後に、真空装置内へのアセチレンガス及びArガスの導入を停止し、真空装置内の真空を保ったまま冷却を行い、その後大気開放し基材を取り出した。

[0087] このようにして、図20に模式的に示すような基材/0.8 $\mu$ mの低水素含有量層（水素含有量=20.0atm%）の構成を有する装飾品を作製した。分光反射率の測定結果を図21に、黒色硬質皮膜の硬度、装飾品のL\*の測定結果を表1に示す。

## [0088] [表1]

表1

	硬度	L*
実施例1	$\geq 1000$ Iv	36
実施例2	$\geq 1000$ Iv	38
実施例3	$\geq 1000$ Hv	38
実施例4	$\geq 1000$ Hv	38
実施例5	$\geq 1000$ Hv	34
実施例6	$\geq 1000$ Iv	37
比較例1	$\geq 1000$ Iv	48

[0089] なお、実施例1～5、比較例1では、干渉色は見られなかったが、実施例6では、干渉色が見られた。

また、実施例1～6、比較例1においては、予め求めた<バイアスと水素含有量との関係>および<皮膜形成時間と膜厚との関係>を用いて黒色硬質皮膜を作製したが、実施例1については、RBS測定により、実際に作製し

た黒色硬質皮膜の水素含有量および厚さを測定した（図22）。この実測値は、上記〈バイアスと水素含有量との関係〉および〈皮膜形成時間と膜厚との関係〉を満たすものであった。なお、図22において、点線で示したSiは基材であり、基材表面から、バイアスの減少に対応して、一点鎖線で示した炭素量は減少し、実線で示した水素量は増加している。

### 符号の説明

- [0090]      10：装飾品  
             11：基材  
             12：黒色硬質皮膜  
             20：装飾品  
             21：基材  
             22：黒色硬質皮膜  
             23：低水素含有量層  
             26：傾斜層  
             201：低水素含有量層における傾斜層側の表面  
             202：傾斜層における低水素含有量層側の表面  
             30：装飾品  
             31：基材  
             32：黒色硬質皮膜  
             33：第一の低水素含有量層  
             34：第二の低水素含有量層  
             35：中間層  
             36：傾斜層  
             37：最表面層  
             301：第一の低水素含有量層における傾斜層側の表面  
             302：中間層における第一の低水素含有量層側の表面  
             303：中間層における第二の低水素含有量層側の表面  
             304：第二の低水素含有量層における中間層側の表面

- 305 : 第二の低水素含有量層における傾斜層側の表面
- 306 : 傾斜層における第二の低水素含有量層側の表面
- 307 : 傾斜層における基材側とは反対側の表面

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品であって、  
前記黒色硬質皮膜における前記基材側の表面での水素含有量よりも、前記黒色硬質皮膜における前記基材側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、前記黒色硬質皮膜における前記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%であることを特徴とする装飾品。
- [請求項2] 前記黒色硬質皮膜が、ダイヤモンドライクカーボンからなる傾斜層を含み、  
前記傾斜層中の水素含有量が前記基材から離れるにしたがって増加しており、  
前記傾斜層における前記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%であることを特徴とする請求項1に記載の装飾品。
- [請求項3] 前記黒色硬質皮膜が、前記傾斜層よりも前記基材側に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる低水素含有量層をさらに含み、  
前記低水素含有量層中の水素含有量が30.0atm%未満であることを特徴とする請求項2に記載の装飾品。
- [請求項4] 前記基材側から、前記低水素含有量層および前記傾斜層がこの順で形成されており、前記低水素含有量層における前記傾斜層側の表面での水素含有量と、前記傾斜層における前記低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であることを特徴とする請求項3に記載の装飾品。
- [請求項5] 前記黒色硬質皮膜層が、前記低水素含有量層として第一の低水素含有量層および第二の低水素含有量層を含むとともに、ダイヤモンドライクカーボンからなる中間層をさらに含み、  
前記基材側から、前記第一の低水素含有量層、前記中間層、前記第

二の低水素含有量層および前記傾斜層がこの順で形成されており、

前記第一の低水素含有量層中の水素含有量が前記第二の低水素含有量層中の水素含有量よりも小さく、

前記中間層中の水素含有量が前記基材から離れるにしたがって増加しており、

前記第一の低水素含有量層における前記中間層側の表面での水素含有量と、前記中間層における前記第一の低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量であり、前記中間層における前記第二の低水素含有量層側の表面での水素含有量と、前記第二の低水素含有量層における前記中間層側の表面での水素含有量とが同じ量であり、前記第二の低水素含有量層における前記傾斜層側の表面での水素含有量と、前記傾斜層における前記第二の低水素含有量層側の表面での水素含有量とが同じ量である

ことを特徴とする請求項3に記載の装飾品。

[請求項6]

前記黒色硬質皮膜が、前記傾斜層に対して前記基材側とは反対側に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる最表面層をさらに含み、

前記最表面層中の水素含有量が前記傾斜層における前記基材側とは反対側の表面での水素含有量に対して $\pm 10.0 \text{ at m\%}$ の量であることを特徴とする請求項2～5のいずれか1項に記載の装飾品。

[請求項7]

前記黒色硬質皮膜中の水素含有量が前記基材から離れるにしたがって増加していることを特徴とする請求項1に記載の装飾品。

[請求項8]

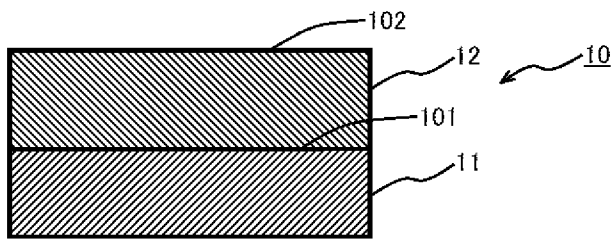
基材と、前記基材上に形成されたダイヤモンドライクカーボンからなる黒色硬質皮膜とを有する装飾品の製造方法であって、

プラズマCVD法により前記黒色硬質皮膜を形成する黒色硬質皮膜形成工程を含み、

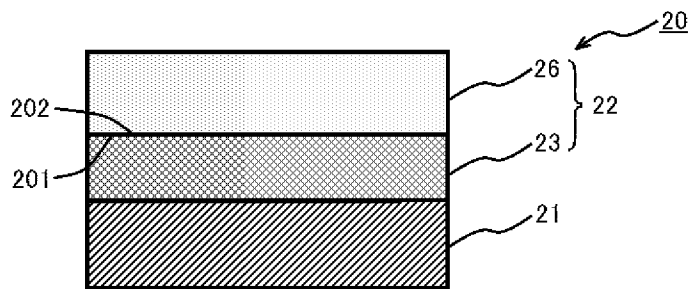
前記黒色硬質皮膜形成工程は、前記黒色硬質皮膜における前記基材側の表面での水素含有量よりも、前記黒色硬質皮膜における前記基材

側とは反対側の表面での水素含有量の方が大きく、前記黒色硬質皮膜における前記基材側とは反対側の表面での水素含有量が30.0～75.0atm%となるように、前記黒色硬質皮膜を形成することを特徴とする装飾品の製造方法。

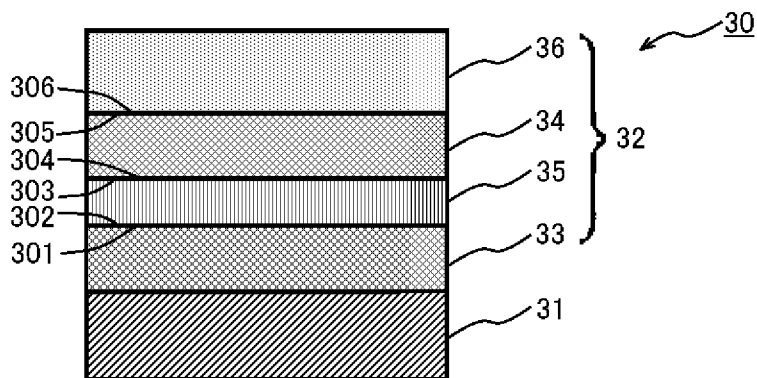
[図1]



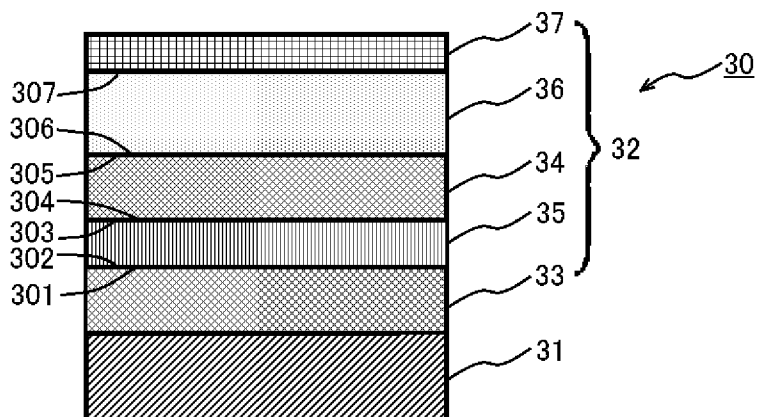
[図2]



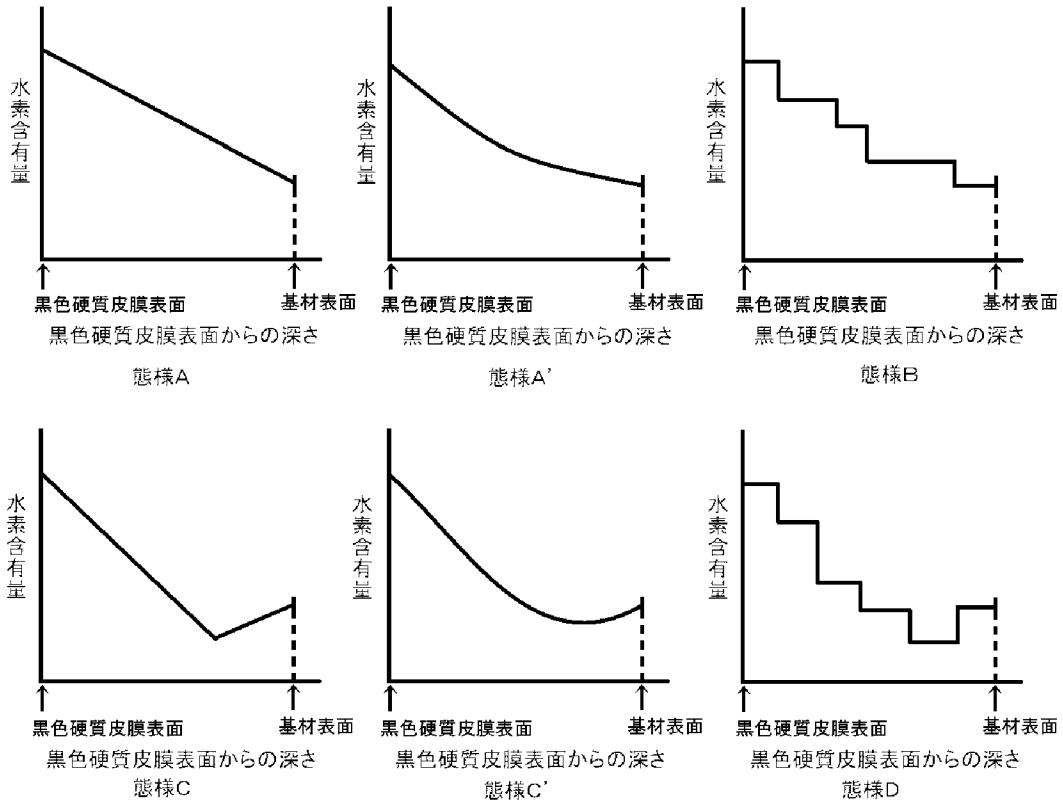
[図3]



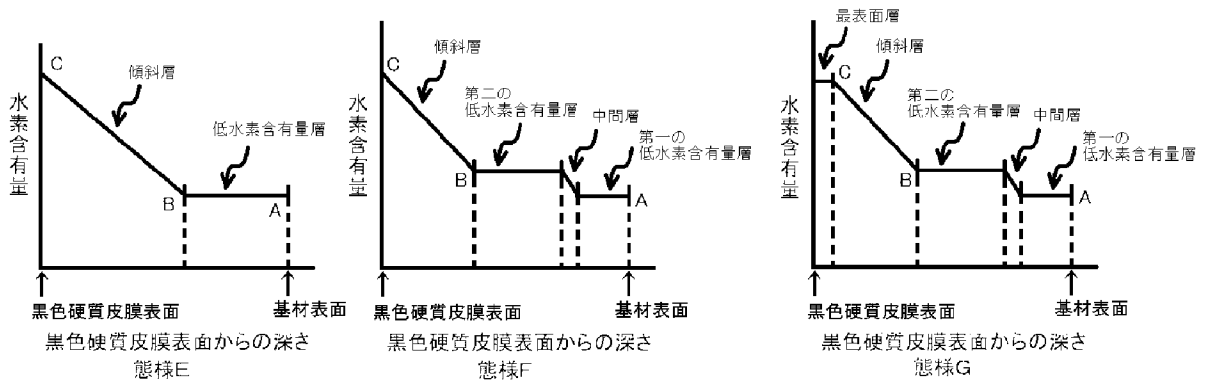
[図4]



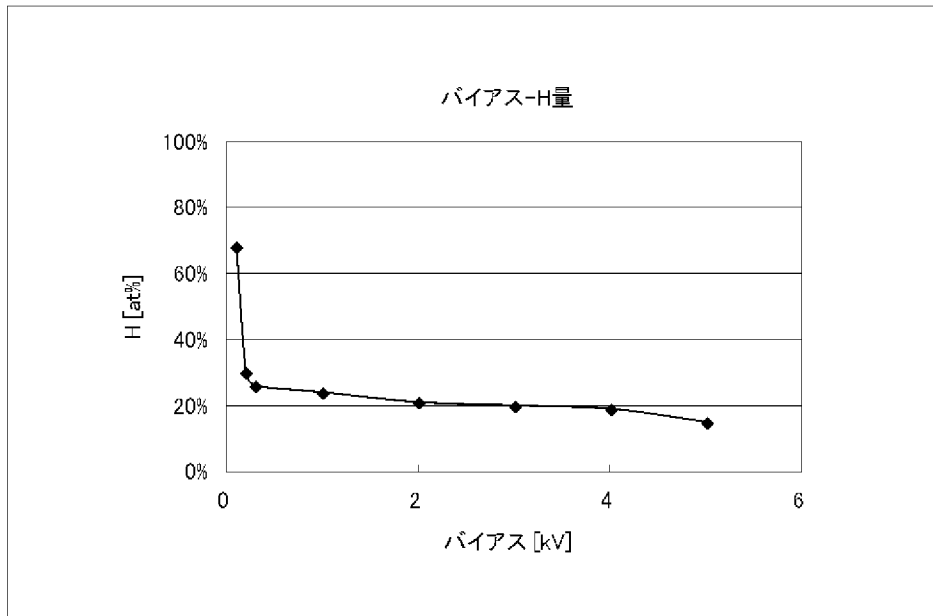
[図5]



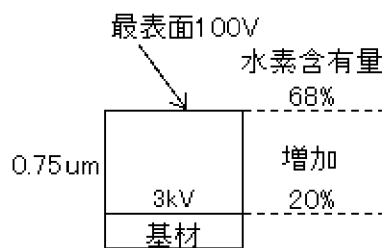
[図6]



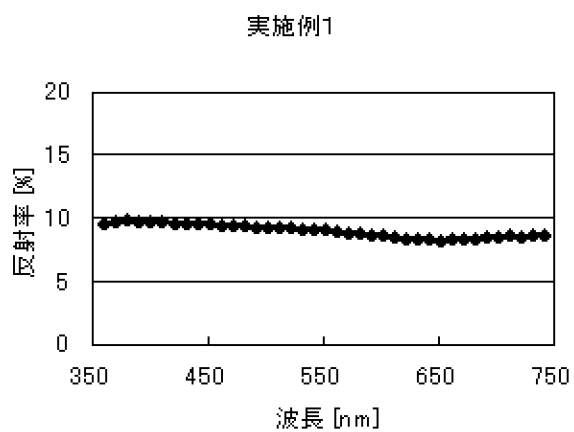
【図7】



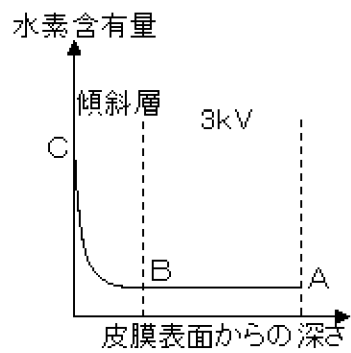
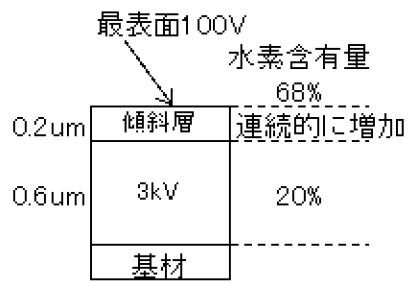
【図8】



【図9】

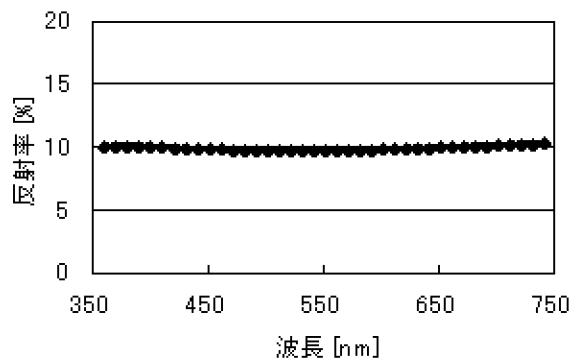


[図10]

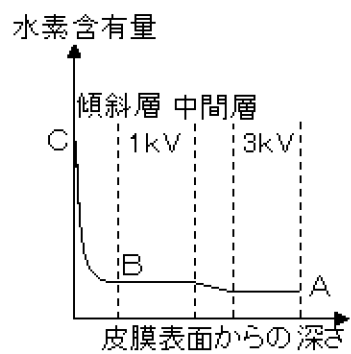
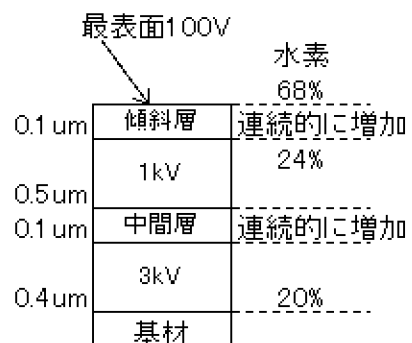


[図11]

実施例2

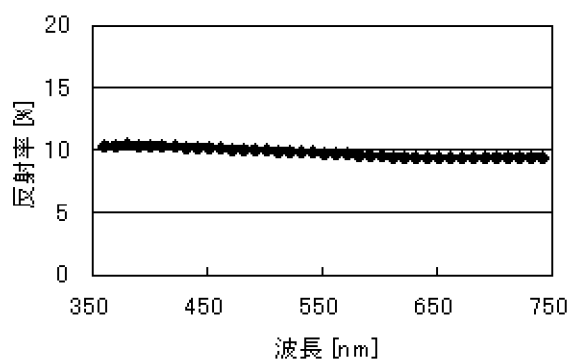


[図12]

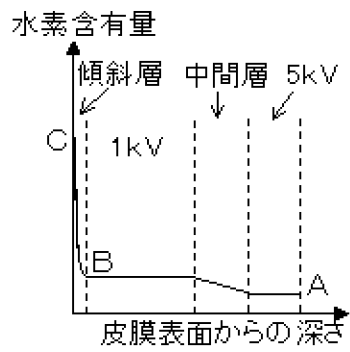
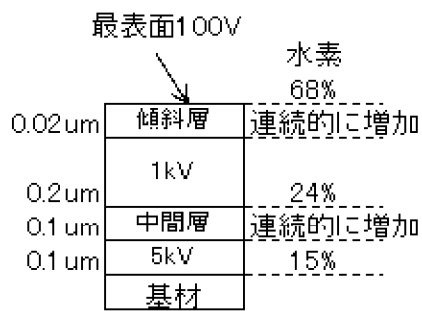


[図13]

実施例3

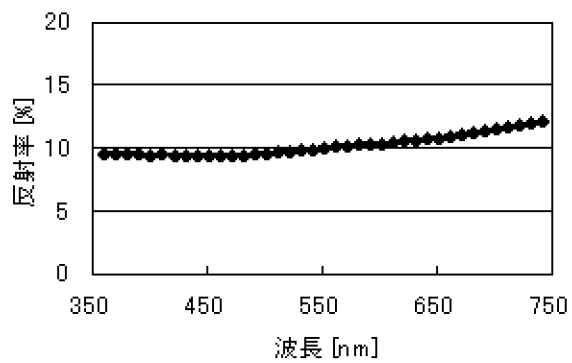


[図14]

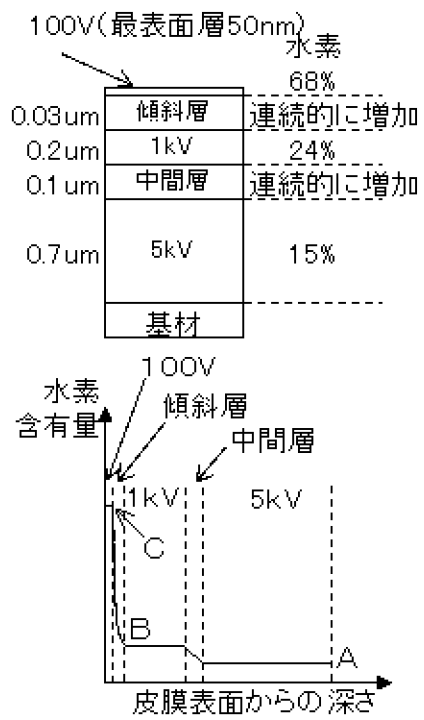


[図15]

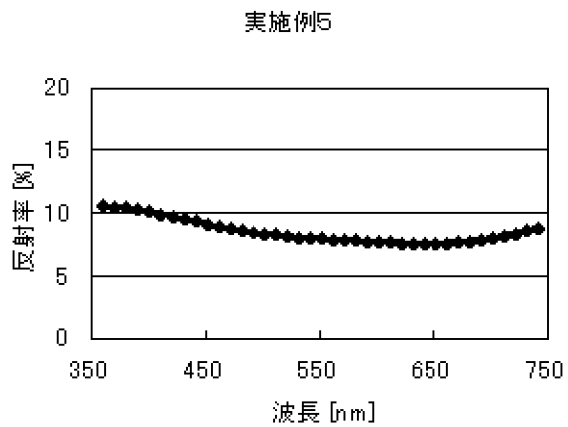
実施例4



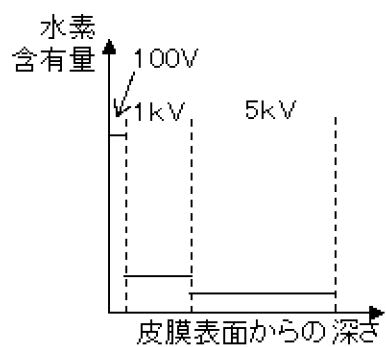
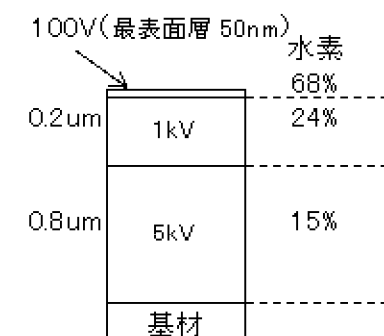
[図16]



[図17]

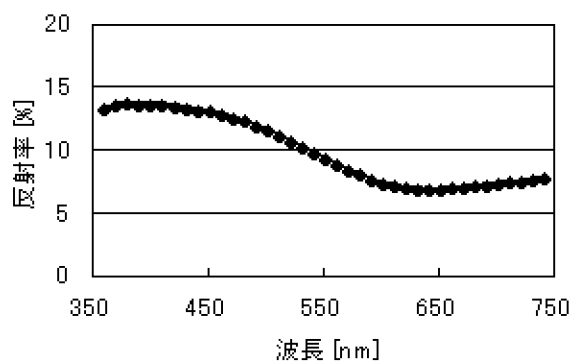


[図18]

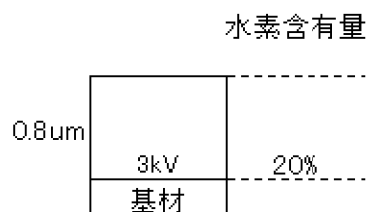


[図19]

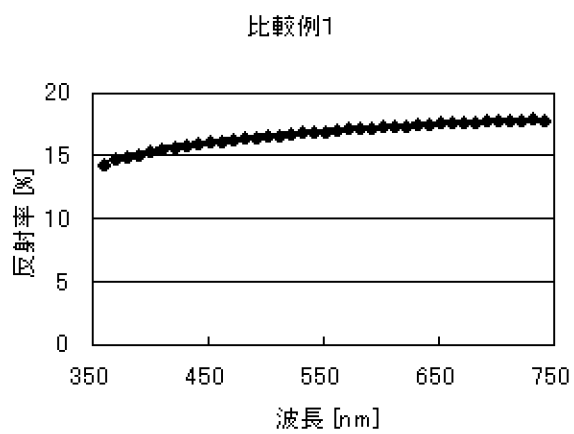
実施例6



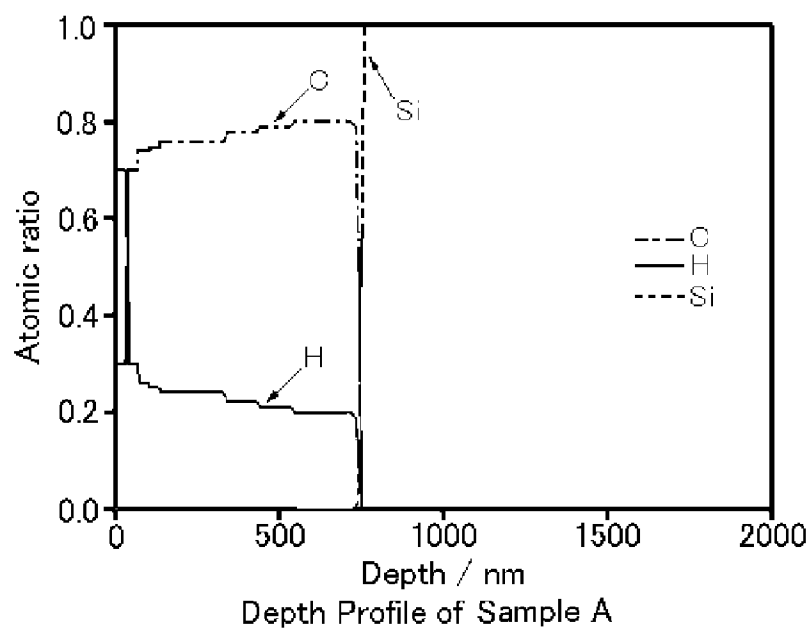
[図20]



[図21]



[図22]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/057539

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C23C16/27(2006.01)i, A44C1/00(2006.01)i, A44C25/00(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)  
C23C16/27, A44C1/00, A44C25/00, C23C16/50, C23C28/00-C23C30/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-197559 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 November 1984 (09.11.1984), claims 1 to 2; paragraph of "Disclosure of Invention"; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2010-228307 A (Citizen Holdings Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 5; paragraph [0016]; paragraph of mode for carrying out the Invention (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 05 June, 2014 (05.06.14)	Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-27214 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), claims 1 to 9; paragraph of mode for carrying out the Invention; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2006-8853 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims 1 to 12; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-213419 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 07 August 2001 (07.08.2001), claims 1 to 13; paragraphs [0037] to [0064]; examples (Family: none)	1-8
A	JP 8-217596 A (Mitsubishi Electric Corp.), 27 August 1996 (27.08.1996), claims 1 to 7; examples (Family: none)	1-8
A	JP 11-92934 A (Daido Steel Co., Ltd.), 06 April 1999 (06.04.1999), claims 1 to 5; paragraph of mode for carrying out the Invention (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23C16/27(2006.01)i, A44C1/00(2006.01)i, A44C25/00(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（IPC）） Int.Cl. C23C16/27, A44C1/00, A44C25/00, C23C16/50, C23C28/00-C23C30/00		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 59-197559 A（住友電気工業株式会社）1984. 11. 09, 特許請求の範囲第1-2項、発明の開示の項及び実施例 （ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2010-228307 A（シチズンホールディングス株式会社） 2010. 10. 14, 請求項 1-5、【0016】、発明を実施するための形態の項 （ファミリーなし）	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 05. 06. 2014	国際調査報告の発送日 17. 06. 2014	
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） 植前 充司 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9445

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
Y	JP 2003-27214 A (住友電気工業株式会社) 2003. 01. 29, 請求項 1-9、発明の実施の形態の項及び実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2006-8853 A (日産自動車株式会社) 2006. 01. 12, 請求項 1-12、実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-213419 A (東洋製罐株式会社) 2001. 08. 07, 請求項 1-13、【0037】 - 【0064】、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-217596 A (三菱電機株式会社) 1996. 08. 27, 請求項 1-7、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-92934 A (大同特殊鋼株式会社) 1999. 04. 06, 請求項 1-5、発明の実施の形態の項 (ファミリーなし)	1-8