

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-106361
(P2008-106361A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	F 3 C 0 3 7
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14	A 3 C 0 4 6
B 2 3 B 51/00 (2006.01)	B 2 3 B 51/00	J 4 K 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-271447 (P2007-271447)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社
(22) 出願日	平成19年10月18日 (2007.10.18)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(62) 分割の表示	特願2001-342218 (P2001-342218) の分割	(74) 代理人	100087701 弁理士 稲岡 耕作
原出願日	平成13年11月7日 (2001.11.7)	(74) 代理人	100101328 弁理士 川崎 実夫
		(72) 発明者	織田 一彦 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番6号 住友電気工業株式会社中部支社内
		(72) 発明者	大原 久典 群馬県前橋市総社町総社2121番地 日 本 I T F 株式会社前橋工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素膜

(57) 【要約】

【課題】ダイヤモンド膜あるいはダイヤモンド状炭素膜に代わって、工具、金型、機械部品などの耐磨耗性および耐久性を向上させるための炭素膜を提供する。

【解決手段】カソードアークイオンプレーティング法で、固体炭素である等方性グラファイトを原料とし、真空度0.05Pa以下の雰囲気下で、合成温度100~300で成膜され、密度が2.8~3.3g/cm³、スピン密度が1×10¹⁸~1×10²¹spins/cm³、ヌープ硬度が1500~6000である炭素膜。炭素濃度が99.5原子%以上、水素濃度が0.5原子%以下、希ガス元素濃度が0.5原子%以下、ヌープ硬度が2000~6000であることが好ましい。この炭素膜が被覆された炭素膜被覆部材は、耐磨耗性および耐久性に優れている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードアークイオンプレーティング法で、等方性グラファイトを原料とし、真空度 0.05 Pa 以下の雰囲気下で、合成温度 $100 \sim 300$ で成膜された、密度が 2.8 g/cm^3 以上 3.3 g/cm^3 以下、スピン密度が $1 \times 10^{18} \text{ spins/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ spins/cm}^3$ 以下、ヌーブ硬度が 1500 以上 6000 以下である炭素膜。

【請求項 2】

水素および希ガス元素を含むガスを雰囲気導入せずに成膜された請求項 1 に記載の炭素膜。

【請求項 3】

炭素濃度が 99.5 原子% 以上、水素濃度が 0.5 原子% 以下、希ガス元素濃度が 0.5 原子% 以下の炭素膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素膜。

【請求項 4】

炭素濃度が 99.9 原子% 以上で水素および希ガス濃度が HFS/RBS の検出限界以下の炭素膜であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭素膜。

【請求項 5】

ヌーブ硬度が 2000 以上 6000 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の炭素膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高硬度の炭素膜に関し、工具、金型、機械部品、電気・電子部品あるいは光学部品などの被覆に適用される。

【背景技術】

【0002】

炭素系被膜は、その機械的特性および化学的安定性を利用して各種部材の耐磨耗性や耐久性を向上するための被覆材料として用いられてきている。従来、炭素からなる膜としては、ダイヤモンド膜、グラファイト膜あるいはダイヤモンド状炭素膜などが挙げられ、これらの製法や特徴は次のとおりである。ダイヤモンド膜は、一般にフィラメント CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法などで合成され、その合成温度は 700 以上の高温である。この合成は、 1% 前後のメタンなどの炭化水素ガスに、 99% 程度の多量の水素ガスを導入することにより行われる。このように水素ガスを導入するのは、多量の原子状水素を発生させ、合成される膜中の非晶成分をこの原子状水素と反応させて除去するためである。

【0003】

ダイヤモンド膜の構造は立方晶系で、電子線回折や X 線回折では、ダイヤモンド構造を反映した回折像が得られる。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンド構造に対応する狭いピークが見られる。結晶質であるため、得られる膜は、結晶を反映した凹凸の激しい表面となる。物性は、ヌーブ硬度が 9000 以上、密度は 3.51 g/cm^3 以上である。一方、グラファイト膜は、真空蒸着法や炭化水素ガスの熱分解で得られる。前者は 500 以下の低温で、後者は 1000 以上の高温で合成される。グラファイトの結晶構造は、六方晶系での結晶質である。ヌーブ硬度は 200 以下ときわめて軟質で、密度は約 2.25 g/cm^3 である。

【0004】

ダイヤモンド状炭素膜は、ダイヤモンドとグラファイトまたはダイヤモンドと炭素系樹脂との中間をなすものとされるが、その範囲は明確ではない。その製法には、プラズマ CVD 法、イオン化蒸着法、スパッタ法など種々の手法が存在するが、いずれも合成温度が 400 以下と低いことが共通する。プラズマ CVD 法やイオン化蒸着法などでは、炭化水素ガスを原料とし、膜質を制御するため水素ガスを添加することが多い。また、スパッタ法などでは、スパッタ用にアルゴンなどの希ガスを用い、膜質の制御のため水素や炭化

10

20

30

40

50

水素ガスを添加することが一般的である。その構造、組成および物性は次のとおりである。

【0005】

その構造は非晶質で、ダイヤモンド構造を反映した sp^3 構造と、グラファイト構造を反映した sp^2 構造、水素との結合などが混ざったものであると考えられている。電子線回折や X 線回折では、非晶質構造を反映したハローパターンが得られ、ラマン分光分析では $1300 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に広いピークと肩を持った構造を示す。このように非晶質であるため、得られる膜は平滑である。その組成は、一般には水素を $10 \sim 40$ 原子% 程度含有しており、例えば特公平 5 - 58068 号公報には水素含有量が $20 \sim 30$ 原子% のものが開示されている。さらに、硬度を向上させるなどの目的で水素含有量数 ~ 10 原子% 程度まで低下させたものが提案されており、特開平 3 - 158455 号公報や特開平 9 - 128708 号公報には水素含有量数原子% のものが開示されている。水素以外にも各種元素の添加が試みられており、金属や窒素、ハロゲン原子などを添加した例が報告されている。また、スパッタ法など固体炭素を原料とする場合は、アルゴンなどの希ガス元素雰囲気下で成膜が行われるため、膜中に希ガス元素が取り込まれる。さらに、特開 2000 - 80473 号公報では希ガス元素を積極的に取り込ませて応力や硬度、耐磨耗性などを制御する例を提示している。

10

【0006】

その物性に関しては、ヌーブ硬度が一般に $1000 \sim 2000$ 、密度が $1.5 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ であって広い範囲を有する。例えば、特開平 9 - 128708 号公報には密度 $1.5 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ のものが開示されている。前記した炭素系の膜のうち、ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素膜は、耐磨耗性が高く、摩擦係数が小さく、焼き付けが小さいという特徴を有しており、このために工具や金型、機械部品などへの適用が試みられている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素膜を工具、金型、機械部品などに適用しようとするとき、以下の点が問題になる。ダイヤモンド膜に関する問題点としては、成膜温度が 700 以上の高温であること、また成膜したままの状態では表面粗さがきわめて大きいことなどが挙げられる。処理温度が高いことは、適用できる部材の材料が限定されることであり、具体的にはセラミックスや超硬合金などに限定され、鉄系材料などの汎用的で安価な材料に適用できないという問題がある。また、表面粗さが大きいため、工具、金型、機械部品など多くの用途においてはそのまま使用することができず研磨工程が必要不可欠になる。

30

【0008】

ダイヤモンド状炭素膜に関しては、成膜温度が低く、表面粗さが小さい点においてはダイヤモンド膜よりも利用しやすいといえる。しかし、その一方で硬度が十分に高くないこと、耐熱性が低いことなどが問題点である。ダイヤモンド状炭素膜の一般的なヌーブ硬度は、前述のように約 $1000 \sim 2000$ であって、ダイヤモンドのヌーブ硬度約 1000 に比べて、 $1/10 \sim 1/5$ である。耐磨耗性などを要求する場合、更なる高硬度の材料が望まれている。また、ダイヤモンド状炭素膜の大気中での耐熱性は、一般に $350 \sim 450$ の範囲である。これより高い温度に曝されると、膜中の水素が脱離したり、酸化が進んだりして、硬度が大幅に低下する。従って、使用温度が高い工具や金型、機械部品などに適用できないという問題がある。

40

【0009】

本発明の目的は、上記のように、ダイヤモンド膜あるいはダイヤモンド状炭素膜にはその利用にあたって一長一短を有することから、これらに代わる新しい炭素膜を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、以下の1)～5)項に記載の発明を完成したものである。

1) カソードアークイオンプレーティング法で、等方性グラファイトを原料とし、真空度0.05Pa以下の雰囲気下で、合成温度100～300で成膜された、密度が2.8g/cm³以上3.3g/cm³以下、スピン密度が1×10¹⁸spins/cm³以上1×10²¹spins/cm³以下、ヌーブ硬度が1500以上6000以下である炭素膜。

2) 水素および希ガス元素を含むガスを雰囲気導入せずに成膜された上記1)に記載の炭素膜。

3) 炭素濃度が99.5原子%以上、水素濃度が0.5原子%以下、希ガス元素濃度が0.5原子%以下の炭素膜であることを特徴とする上記1)または2)項に記載の炭素膜。

10

【0011】

4) 炭素濃度が99.9原子%以上で水素および希ガス濃度がHFS/RBSの検出限界以下の炭素膜であることを特徴とする上記1)から3)項のいずれかに記載の炭素膜。

【0012】

5) ヌーブ硬度が2000以上6000以下であることを特徴とする上記1)から4)項のいずれかに記載の炭素膜。

【発明の効果】

【0013】

20

上記の本発明の炭素膜は、硬度が高く耐熱性があり、この炭素膜で被覆した工具、金型、機械部品、電気・電子部品あるいは光学部品などの本発明の炭素膜被覆部材は優れた耐磨耗性と耐久性を有する。本発明の炭素膜は、上記1)項記載のとおり、カソードアークイオンプレーティング法で、等方性グラファイトを原料とし、真空度0.05Pa以下の雰囲気下で、合成温度100～300で成膜成膜方法によって成膜することができる。この方法によると比較的、低温下において成膜することが可能であり、広範な被覆対象部材に工業的に実施できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の炭素膜は、前記1)項のとおり、密度が2.8g/cm³以上3.3g/cm³以下であることを特徴とする。ダイヤモンドの密度は3.529g/cm³であり、その一方で一般のダイヤモンド炭素膜の密度は1.5～2.5g/cm³程度である。本発明の炭素膜は、これらの中間領域の密度を有するものである。密度が本発明という範囲に達しないときすなわち2.8g/cm³未満では十分な耐熱性や硬度が得られず、一方密度が3.3g/cm³を超えると数百の前半という低温での合成が困難であり現実てきではない。耐熱性、硬度および生産の安定性等の観点からみて、本発明の炭素膜は密度が2.9g/cm³以上3.2g/cm³以下であることがより好ましい。

30

【0015】

本発明の炭素膜は、前記1)項のとおり、スピン密度が1×10¹⁸spins/cm³以上1×10²¹spins/cm³以下である。スピン密度とは不対電子の密度に対応するパラメータである。スピン密度が大きいほど未結合手、すなわち欠陥が多いことを示す。ダイヤモンドのスピン密度は一般に1×10¹⁷spins/cm³以下であり、このことは炭素原子1個につき約5.7×10⁻⁷個以下の不対電子があることに対応する。本発明の炭素膜は、スピン密度が1×10¹⁸spins/cm³以上1×10²¹spins/cm³以下であることが好ましく、このことは密度が3.0g/cm³の場合、炭素原子1個につき約6.7×10⁻⁶以上6.7×10⁻²個以下の不対電子を有することに対応する。スピン密度は小さいほど高硬度で耐熱性も高くなるが、現実的にはスピン密度が1×10¹⁸spins/cm³に達しない炭素膜は数百の前半という低温での合成が困難であり好ましくない。また、スピン密度が1×10²¹spins/cm³を超えた炭素膜は、不対電子が多く、すなわち欠陥が多くなっていくことになり、硬度が小さくなり耐熱性にも劣ってくるので好ましくない。耐熱性、

40

50

硬度および生産の安定性等の観点からみて、本発明の炭素膜はスピ密度が 1×10^{19} spins / cm^3 以上 8×10^{20} spins / cm^3 以下であることがより好ましい。

【0016】

本発明の炭素膜は、前記3)項のとおり、炭素濃度が99.5原子%以上、水素濃度が0.5原子%以下、希ガス元素濃度が0.5原子%以下であることが好ましい。一般のダイヤモンド状炭素膜は、水素が数~数十原子%含まれている。水素は1個の結合手しか持たないため、炭素原子と結合するとそこで炭素原子同士の結合の連続性が途切れてしまうことになる。こうした水素と炭素との結合は、炭素膜の硬度低下と耐熱性の低下につながる。

【0017】

また、炭素膜の合成中にアルゴン、ネオン、ヘリウム、キセノンなどの希ガスを使用すると、希ガス原子が膜中に多く取り込まれやすい。取り込まれた希ガス原子は特に結合手は形成しないものの欠陥の原因となりやすい。欠陥の存在は、硬度低下と耐熱性を下げる方向に作用する。以上のことから、水素や希ガス元素含有量が少ないほど、炭素原子同士の結合が多く耐熱性に強い膜となり得る。炭素濃度が99.5原子%未満では不純物に起因する欠陥が増え、硬度、耐熱性が低下するので好ましくない。水素濃度が0.5原子%を超えると炭素同士の結合の連続性が途切れる箇所が多くなり、硬度、耐熱性が低下し好ましくない。希ガス元素濃度が0.5原子%を超えると欠陥が形成され、硬度、耐熱性が低下し好ましくない。本発明の炭素膜は、実質的に炭素元素のみから形成されていることが好ましい。すなわち、前記3)項でいう炭素膜をさらに特定した前記4)項記載の炭素膜であることが好ましく、実質的に炭素のみからなり、水素、希ガス元素が不純物レベルでしか検出されない炭素膜は極めて安定性が高くなる。ここでいう不純物レベルとは不可避混入レベルを意味する。具体的には、ppmオーダーの濃度をさす。実際には、成膜中に水素や希ガス元素、あるいは水素を含む材料を積極的に導入しないことによって得られるものである。

【0018】

本発明の炭素膜は、前記5)のとおり、ヌーブ硬度が2000以上6000以下であることが好ましい。炭素膜は、一般にグラファイト成分が増加すると耐熱性は低下する。グラファイト成分が少ないための条件としては、ヌーブ硬度が200以上であることが好ましい。一方、ヌーブ硬度が6000を超えるものは数百の前半という低温では実質的得ることが困難であり好ましくない。ここでいうヌーブ硬度は、Siウエハ上に膜厚1.0 μm 以上2.0 μm 以下の膜厚で被覆した炭素膜を荷重50g以上100g以下で測定したときの値とする。

【0019】

本発明の炭素膜は、カソードアークイオンプレーティング法により、原料炭素として等方性グラファイトを用いて、真空度0.05Pa以下の雰囲気下で、成膜することにより得られる。ここで、水素または希ガスを含むガスを導入せず成膜することが好ましい。現在工業的に多く適用されている炭素膜の成膜方法は、プラズマCVD法やイオンビーム蒸着法、スパッタリング法などにより行われている。これらの手法では、原料や補助原料に、炭化水素や水素、希ガス元素などが使用される。従って、膜中に水素や希ガス元素が取り込まれやすい。一方、カソードアークイオンプレーティング法は、固体炭素を原料とする。従って、合成時に水素、希ガス元素、あるいは水素を含む材料などを原料または補助原料として使用せずに、真空度0.05Pa以下の雰囲気下で炭素膜の合成を行うことにより、水素や希ガス元素を含まない炭素膜を得ることができる。雰囲気が0.05Paより大きいと、残留ガスに含まれる水などの成分が膜中に多く取り込まれるので、所期目的の炭素膜が得られない。本成膜方法で原料となる固体炭素は、例えば高純度化処理を施した等方性グラファイト、CVD法で合成された熱分解炭素、熱硬化性樹脂などを炭素化したグラッシカーボン、ダイヤモンド焼結体、樹脂等が用いられる。本発明におけるカソードアークイオンプレーティング法による成膜は、例えば、通常のカソードや、磁場収束型のカソード、磁場偏向型カソードなどを用いて合成できる。合成温度100~300

10

20

30

40

50

、合成時間 5 ~ 120 分条件で実施できる。

【0020】

本発明の炭素膜は、所望の部材に被覆することにより、硬度および耐熱性を付与することができる。このような適用部材の具体例としては、工具、各種金型、機械部品、電気・電子部品などが挙げられる。

【0021】

本発明の炭素膜被覆部材における炭素膜の厚みは、その対象部材などにより適宜決められるが、通常は 10 nm ~ 3 μm、好ましくは 0.05 μm ~ 2 μm である。この膜厚が薄すぎると耐磨耗性の向上が不十分になり耐久性を付与するための満足な効果が得られない。一方、あまりに厚すぎると膜の剥離が生じやすくなり寿命の低下が起こることがある。

10

【実施例】

【0022】

次に、本発明を実施例および比較例によってさらに具体的に説明する。

< 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 6、9 ~ 12 >

Si 基板上に、各種手法で膜厚 0.8 ~ 1.1 μm の炭素膜を被覆し、密度、スピン密度、炭素・水素・希ガス濃度と、ヌーブ硬度および硬度低下開始温度を測定した。成膜は、プラズマ CVD 法 (比較例 1、5)、レーザーアブレーション法 (比較例 9、10、11、12)、カソードアークイオンプレーティング法 (実施例 1、2、3、4)、フィラメント CVD 法 (比較例 2)、マイクロ波 CVD 法 (比較例 3)、イオンビーム蒸着法 (比較例 4) および非平衡型マグネトロンスパッタリング法 (比較例 6) について、それぞれ次のようにして行った。

20

【0023】

・プラズマ CVD 法では、原料にアセチレンガスを適用した。すなわち、雰囲気中にアセチレンガスを導入し、13.56 MHz の高周波を基板に印加して炭素膜の成膜を行った。成膜時間は 80 分とした。

・レーザーアブレーション法では、原料にグラッシーカーボンを適用した。ターゲットにエキシマレーザーを照射して、そのエネルギーで表面の炭素を蒸発・プラズマ化し、負に印加した基板上に成膜した。成膜時間は 50 分とした。

【0024】

・カソードアークイオンプレーティング法では、原料に等方性グラファイトを適用した。ターゲットに負の電位を印加してアーク放電を発生させ、そのエネルギーで炭素を蒸発・プラズマ化し、負に印加した基板上に炭素膜を成膜した。成膜時間は 300 分とした。

・フィラメント CVD 法では、1%メタン、99%水素を原料として適用した。W フィラメントでメタンおよび水素を分解させ、基板上に炭素膜 (ダイヤモンド膜) を析出させた。成膜時間は 200 分とした。

30

【0025】

・マイクロ波 CVD 法では、1%メタン、99%水素を原料として適用した。2.45 GHz のマイクロ波でメタンおよび水素を分解させ、基板上に炭素膜 (ダイヤモンド膜) を析出させた。

・イオンビーム蒸着法では、ベンゼンガスを原料に適用した。イオン化したベンゼンイオンを加速し基板に照射して炭素膜を析出させた。成膜時間は 60 分とした。

40

【0026】

・非平衡型マグネトロンスパッタリング法では、原料に上記の炭素ターゲットを適用した。すなわち、雰囲気中にはアルゴンガスを導入し、ターゲットに負の直流電圧を印加して放電を派生させた。ターゲット表面よりスパッタされプラズマ中で活性化した炭素イオンが、負に印加した基板上に照射され炭素膜を形成した。成膜時間は 60 分とした。炭素膜の物性等は、次の方法により測定した。

・密度：成膜前後の基材の重量変化と膜厚から導出した。

・スピン密度：ESR 法で導出した。

50

- ・炭素・水素・希ガス濃度：SIMS、HFS、RBS法を適用した。
- ・ヌーブ硬度：荷重50gまたは100gで測定を行った。
- ・硬度低下開始温度：電気炉にて大気中で加熱し、所定の温度で1時間保持した後、室温まで冷却し、20%以上の硬度低下が観測された温度を開始温度とした。

【0027】

測定結果を表1、表2および表3に示す。

【0028】

【表1】

表1

	密度 (g/cm ³)	硬度低下開始 温度(°C)	ヌーブ硬度	製法	合成温度 (°C)
比較例1	2.28	380	1400	プラズマCVD法	200
比較例9	2.85	490	2200	レーザーアブレーション法	180
実施例1	3.09	530	3900	カソードアークイオン プレーティング法	220
比較例2	3.5	600以上	測定不能	フィラメントCVD法	1100

10

【0029】

【表2】

20

表2

	スピン密度 (spins/cm ³)	硬度低下開始 温度(°C)	ヌーブ硬度	製法	合成温度 (°C)
比較例3	2.50E+16	600以上	測定不能	マイクロ波CVD法	950
実施例2	5.00E+19	560	4500	カソードアークイオン プレーティング法	190
比較例10	7.90E+20	520	3800	レーザーアブレーション法	230
比較例4	6.00E+21	410	1600	イオンビーム蒸着法	220

30

【0030】

【表3】

表3

	炭素濃度	水素濃度	希ガス元素 濃度	硬度低下開始 温度(°C)	ヌーブ硬度	製法	合成温度 (°C)
比較例5	68at%	31at%	0.5at%未満	370	1200	プラズマCVD法	220
比較例6	99.5at%以上	1.5at%	0.5at%未満	430	1900	非平衡型マグネトロ ンスパッタリング法	260
実施例3	99.5at%以上	0.5at%未満	0.5at%未満	510	3600	カソードアークイオン プレーティング法	180
比較例11	99.5at%以上	800ppm	5ppm未満	580	4900	レーザーアブレーション法	220
比較例12	99.5at%以上	5ppm未満	50ppm	580	5100	レーザーアブレーション法	180
実施例4	99.5at%以上	5ppm未満	5ppm未満	580	5300	カソードアークイオン プレーティング法	230

(at%: 原子%)

40

【0031】

表1の結果から密度が高いほど、表2の結果からスピン密度が小さいほど、表3の結果

50

から水素および希ガス濃度が小さいほど、硬度および耐熱性が大きくなることを示している。

<実施例 5, 6 および比較例 7, 8, 13 >

超硬合金製平板に、プラズマ CVD 法 (比較例 7)、レーザーアブレーション法 (比較例 13)、カソードアークイオンプレーティング法 (実施例 5, 6) および非平衡型マグネトロンスパッタリング法 (比較例 8) の各方法によって炭素膜を被覆した。

【0032】

得られた各炭素膜について、ピン・オン・ディスクタイプの摩擦磨耗試験機で磨耗量の比較試験を実施した。ここで、ピンには先端径 R 3 mm の S U J 2 を、ディスクには炭素膜を被覆した超硬合金を適用し、荷重は 10 N、回転速度は 100 mm / s e c、温度は室温、雰囲気は大気とした。ディスクの磨耗量を相対値で比較した。また、リング・オン・ディスクタイプの摩擦磨耗試験機で耐久試験を実施した。ここで、相手材のリングに外径 50 mm の S U J 2 を、プレートに炭素膜を被覆した超硬合金を適用し、リングの外周の一点が常時プレートの同じ場所にあるように配置しリングを回転させて試験を行った。なお、荷重は 50 N、回転速度は 3000 mm / s e c、温度は摩擦熱の温度、雰囲気は大気とした。摩擦抵抗をモニターし、抵抗値が大きく変化する時点を膜のなくなった時点と判断して寿命比較を相対値で比較した。

10

【0033】

さらに、同一ロットのテストピースで、密度、スピン密度、各種元素濃度、ヌーブ硬度を測定した。上記の測定結果等をまとめて表 4 に示す。

20

【0034】

【表 4】

表 4

	成膜方法	密度 (g/cm ³)	スピ密度 (spins/cm ³)	炭素濃度 (at%)	水素濃度	希ガス元 素濃度	ヌーブ硬度	磨耗量 *	耐久性 **
比較例7	プラズマCVD法	1.70	5.0E+21	64	33at%	0.5at%未満	1200	1	1
比較例8	非平衡型マグネトロ ンスパッタリング法	2.25	7.0E+21	99.5以上	0.5at%未満	1at%	2100	0.8	1.5
実施例5	カソードアークイオン プレーティング法	2.90	9.0E+20	99.5以上	500ppm	300ppm	2800	0.25	6.8
比較例13	レーザアブレーション 法	3.05	7.6E+20	99.5以上	5ppm未満	5ppm未満	3900	0.1以下	10以上
実施例6	カソードアークイオン プレーティング法	3.25	8.0E+18	99.5以上	5ppm未満	5ppm未満	5200	0.1以下	10以上

* :ピン・オン・ディスク試験
** :リング・オン・ディスク試験

at%:原子%

10

20

30

40

【 0 0 3 5 】

これらの結果から、実施例 5 および 6 の炭素膜は、比較例 7 および 8 のものに比べて、耐磨耗性が高くかつ耐久性に優れていることを示している。すなわち、密度が高いほど、スピ密度が小さいほど、炭素濃度が高く水素・希ガス元素濃度が小さいほど、また硬度が高いほど、耐磨耗性が高く耐久性に優れていることがわかる。

< 実施例 7 >

50

超硬合金製ドリルに、カソードアークイオンプレーティング法により、炭素膜を被覆した（本発明）。この炭素膜は、密度を 3.11 g/cm^3 、スピンドensityを $2.0 \times 10^{20} \text{ spins/cm}^3$ 、炭素濃度を 99.9 原子%以上で水素および希ガス元素濃度は HFS/RBS の検出限界以下、およびヌーブ硬度 1500 とした。

【0036】

一方、同じ超硬合金製ドリルに、プラズマCVD法で炭素膜を被覆した（対照）。この炭素膜は、密度が 2.05 g/cm^3 、スピンドensityが $2.5 \times 10^{21} \text{ spins/cm}^3$ 、炭素濃度が 71 原子%、水素濃度が 27 原子%、希ガス元素濃度が 0.5 原子%以下、ヌーブ硬度が 1500 であった。上記の各ドリルを、 $\text{Si}15\%$ 含有アルミ合金の乾式穴あけ加工に供したところ、本発明のドリルは未コートドリル寿命の 10 倍もの時間にわたって加工を行っても異常は見られなかった。これに対して、対照のドリルは未コートドリル寿命の 1.5 倍の時間、加工を行った時点で膜はほぼ完全に消失していた。

10

【0037】

<実施例8>

SDK11製のマグネシウム合金による射出成型金型の成型面に、実施例7におけると同様にして2種類の炭素膜を被覆して射出成型を行った。未コートの金型では、毎回離型剤を塗布しなければマグネシウム合金が固着した。プラズマCVD法の炭素膜を被覆した金型では、数回の成型は離型剤を塗布しなくても固着なしに成型できたが、 10 回成型した段階では被膜はなくなっており固着が発生した。一方、本発明によりカソードアークイオンプレーティング法の炭素膜を被覆した金型では、 1000 回の成型を終えても被膜は残っており良好な成型特性を示した。

20

【0038】

<実施例9>

自動車エンジンのピストンリングに、実施例7におけると同様にして2種類の炭素膜を被覆し、実車のエンジンに組み込んで走行試験を行って耐久性を調査した。その結果、プラズマCVD法の炭素膜を被覆したピストンリングは、1時間の走行試験で炭素膜は完全に消失していた。一方、本発明によりカソードアークイオンプレーティング法の炭素膜を被覆したピストンリングでは、 500 時間の走行試験後も異常はみられなかった。

【0039】

<実施例10>

カソードアークイオンプレーティング法で成膜時の雰囲気を変えてDLCの成膜を行い、被膜部材の寿命を調べた。カソードアークイオンプレーティング法において、真空度が 0.001 Pa で特にガスを導入せずに成膜した炭素膜は、密度 3.05 g/cm^3 、スピンドensity $4 \times 10^{20} \text{ spins/cm}^3$ 、炭素濃度 99.5 原子%以上、水素濃度と希ガス元素濃度 5 ppm 以下、およびヌーブ硬度 1800 であった（本発明）。一方、アルゴンを 10 mTorr 導入して被覆した炭素膜は、密度 2.44 g/cm^3 、スピンドensity $3 \times 10^{21} \text{ spins/cm}^3$ 、炭素濃度 99.5 原子%以上、希ガス元素濃度 0.5 原子%以下、およびヌーブ硬度 1800 であった（対照）。これらの2種の炭素膜をそれぞれアルミ合金穴あけドリルに被覆して寿命を調べたところ、本発明の炭素膜を被覆したドリルは対照被膜を被覆したものに比べて5倍以上の寿命を示した。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 内海 慶春

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 3C037 CC01 CC09

3C046 FF12 FF19 FF23 FF24

4K029 AA02 AA04 AA06 AA24 BA34 BB10 BD03 BD04 BD05 CA03

DB05 DD06 EA03 EA05 EA08