

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 33/00 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610128589.9

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564031C

[22] 申请日 2006.9.5

[21] 申请号 200610128589.9

[30] 优先权

[32] 2005.9.5 [33] JP [31] 2005-257083

[73] 专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县神户市

[72] 发明人 赤理孝一郎 太田安喜俊

[56] 参考文献

US2002/0136895A1 2002.9.26

Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films. A. A. Voevodin etc. Thin solid films, Vol. 298. 1997

审查员 杨 云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘 锴 段晓玲

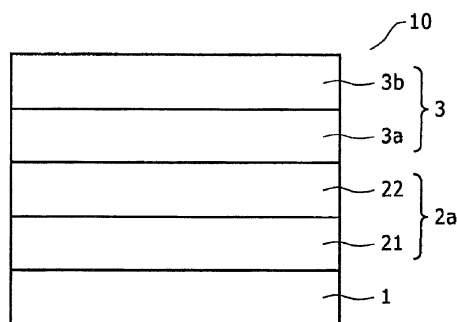
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称

类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体和其制造方法

[57] 摘要

一种类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体，其包括基底、主要由类金刚石碳构成的类金刚石碳薄膜和在基底和类金刚石碳薄膜之间的中间层。类金刚石碳薄膜从基底侧依次由第一类金刚石碳薄膜和第二类金刚石碳薄膜构成。基于毫微级压痕试验，第一类金刚石碳薄膜的表面硬度为不少于 10GPa 至不多于 40GPa，并且基于毫微级压痕试验，第二类金刚石碳薄膜的表面硬度为 40GPa 以上至不多于 90GPa。根据所述结构，即使在从具有高硬度的材料如烧结碳化物至具有低硬度的铁基材料的各类基底上形成厚度不少于约 3 微米的在最外表面侧上包含高硬度 DLC 薄膜的 DLC 多层，除极好的耐磨性之外，能够确保对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性。



1. 一种用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，其中所述类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体包括：

基底；

主要由类金刚石碳构成的类金刚石碳薄膜；和

在所述基底和所述类金刚石碳薄膜之间的中间层，

所述类金刚石碳薄膜从所述基底侧依次由第一类金刚石碳薄膜和第二类金刚石碳薄膜构成，

基于毫微级压痕试验，所述第一类金刚石碳薄膜的表面硬度为不少于 10GPa 至不多于 40GPa。

基于毫微级压痕试验，所述第二类金刚石碳薄膜的表面硬度为不小于 40GPa 至不多于 90GPa；

该方法包括以下步骤：

制备基底；

通过溅射在所述基底上形成中间层；

通过溅射在所述中间层上形成第一类金刚石碳薄膜；和

通过阴极放电式电弧离子镀在所述第一类金刚石碳薄膜上形成第二类金刚石碳薄膜。

2. 根据权利要求 1 的用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，其中一种组合型涂布装置用于通过溅射形成所述中间层的步骤、通过溅射形成所述第一类金刚石碳薄膜的步骤和通过阴极放电式电弧离子镀形成所述第二类金刚石碳薄膜的步骤，该组合型涂布装置具有在一个真空室内提供的溅射蒸发源和阴极放电式电弧离子镀蒸发源。

3. 根据权利要求 1 的用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，其中通过溅射形成所述中间层的步骤包括通过非平衡磁控溅射的形成过程。

4. 根据权利要求 1 的用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，其中通过溅射形成所述第一类金刚石碳薄膜的步骤包括通过非平衡磁控溅射的形成过程。

5. 根据权利要求 2 的用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，其中所述组合型涂布装置包括非平衡磁控型溅射蒸发源。

## 类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体和其制造方法

### 技术领域

本发明涉及在最外层侧上具有类金刚石碳薄膜的硬质多层薄膜形成的物体和其制造方法。根据本发明的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体适用于在汽车零件、机械零件、精密仪器、刀具中特别需要耐磨性的元件的表面保护薄膜，因为它显示出对基底具有极好的粘合性。

### 背景技术

类金刚石碳(以下简称“DLC”)是性能介于金刚石和石墨间的无定形碳，并且被称作硬质碳、硬质无定形碳、无定形碳、delmorphous 碳、i-碳、金刚石形碳等。例如，因为与金刚石一样好的高硬度和极好的耐磨性、固态润滑性、导热性和化学稳定性，使用 DLC 作为需要耐磨性的元件的保护薄膜。

物理气相沉积(PVD)如溅射或者离子镀和化学气相沉积(CVD)被用作形成 DLC 薄膜的方法。特别地，和由 CVD 形成的 DLC 薄膜相比，由使用固体碳作为蒸发源(碳靶)的阴极放电式电弧离子镀(以下简称 AIP)形成的 DLC 薄膜被用于刀具等特别需要耐磨性的领域，因为其不包含氢并且可以具有接近于金刚石的高硬度。然而，具有高硬度的 DLC 薄膜具有极大的内应力，并且其变形能力极小。因此，它具有由于对基底的粘合性低而容易分离的缺点。因此，有人建议为了提高对基底的粘合性而甚至使具有高硬度的 DLC 薄膜的厚度极小化至约 0.1 微米。

本发明人在日本专利公开 No.2000-87218 中公开了用于提高由 AIP 形成的 DLC 薄膜的粘合性的方法，其中使用碳靶通过阴极放电式离子镀在金属或者陶器基底的表面上形成 DLC 薄膜，并且在 DLC 薄膜和基底间的接合处中形成由构成基底的部分和构成薄膜的部分构成的 10 至 500 埃厚的混合层。在 DLC 薄膜形成过程中通过控制施加电压为 -400 至 -5000V 和真空度为不多于 10 毫托而形成混合层，由此增加 DLC 薄膜形成材料的碳(C)离子的混合作用。可以通过在基底和 DLC 薄膜间形成 10 至 1000 埃厚的包括至少一种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、

Cr、Mo、W、Fe、Si 和 Al 中的元素的中间层和在中间层和 DLC 薄膜间的接合处中形成 10 至 500 埃厚的包括这些构成中间层的部分和构成 DLC 薄膜的部分的混合层来进一步增加对 DLC 薄膜的粘合性。因此, 根据上述方法可以获得 DLC 硬质薄膜形成的物体(其在下文中可被称为 DLC 形成的物体), 该物体具有伴随着优良粘合性而形成的高硬度 DLC 薄膜。

然而, 在这种方法中, 由于 C 的混合作用用于形成如上所述的混合层, 混合层的厚度局限于约 10 至 500 埃的窄范围。因此, 在基底和 DLC 薄膜间(没有中间层的情况)或者在中间层和 DLC 薄膜间(有中间层的情况)引起了硬度差异, 而其被设置通过了所述薄混合层。当基底由具有较高硬度的材料如烧结碳化物材料或者陶瓷构成时, 由于硬度差异较小, 可以显示出令人满意的粘合性。然而, 当基底由具有较小硬度的材料如铁基基底(其通常用于工业品)构成时, DLC 薄膜容易分离变成了问题。当在最外表面侧上包含 DLC 薄膜的多层薄膜(包括中间层和 DLC 薄膜的多层薄膜, 其在下文中可称作 DLC 多层薄膜)的厚度为不少于约 3 微米时, 因为 DLC 多层薄膜的全部应力增加, 所以这种问题变得显明。

另一方面, 本发明人公开了在基底和 DLC 薄膜间包括预定中间层的 DLC 硬质多层薄膜形成的物体, 其使用非平衡磁控溅射(unbalanced magnetron sputtering)(在下文中可称作 UBM 溅射或者 UBMS)而形成(日本专利公开(JP) No.2000-119843、美国专利(USP) No.6716540 和日本专利公开(JP) No.2003-171758)。UBM 溅射形成的中间层可以显示出对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性, 此外形成了具有高硬度的致密的 DLC 薄膜。

一般溅射和 UBM 溅射将参考图 3 和图 4 进行比较描述。

图 3 是表示一般溅射的阴极结构的示意图。在一般溅射中, 如图 3 所示, 具有相同磁性的铁氧体磁体被置于圆形靶的中心和四周以在靶物附近形成磁力线的闭合回路。当向基底施加偏压时, 在基底上形成构成靶物的物质。尽管图 4 显示了使用铁氧体磁体的实施例, 也可以使用 Sm 基稀土磁体或者 Nd 基稀土磁体。

在 UBM 溅射中, 如图 4 所示, 具有不同磁性的磁体(在图 4 中铁氧体磁体位于中心而 SmCo 磁体位于四周)分别被置于圆形靶的中心部

分和四周。通过这样来布置不同的磁体，由更强磁体产生的一部分磁力线一直到达基底附近。结果，沿磁力线溅射而形成的等离子(例如，Ar 等离子)一直扩散到基底附近。根据 UBM 溅射，比一般溅射中更多的 Ar 离子和电子沿上述一直到达基底附近的磁力线到达基底(离子辅助作用)。因此，UBM 溅射可以形成具有高硬度的致密的 DLC 薄膜。它还可以形成均质的无定形层。

在上述三个相关技术中，就排列在基底和 DLC 薄膜间的中间层而言，公开了从基底侧依次由对基底具有极好的粘合性的预定金属或者 WC 化合物和包含这种金属或者 WC 化合物和碳(C)的无定形物构成双层结构的中间层(JP No.2000-119843 和 USP No.6716540)和使用 UBM 溅射的四层结构的中间层(JP No.2003-171758)。JP No.2000-119843、USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 在基底种类和中间层结构方面有所不同。

具体地说，JP No.2000-119843 描述了在基底如绝缘材料如烧结碳化物、Si 或者 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 DLC 薄膜间提供了双层结构的中间层，该中间层从基底侧依次由包括选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的金属层(第一层)和包含上述金属中的至少一种和碳的无定形层(第二层)构成。

从提供 DLC 形成的物体的观点来看，即使使用铁基基底，USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 能够使 DLC 薄膜具有优良的粘合性。USP No.6716540 描述了从基底侧依次由 Cr 和/或 Al 的金属层(第一层)和包含上述金属中的至少一种和碳的无定形层(第二层)构成的双层结构的中间层。JP No.2003-171758 公开了从基底侧依次由 Cr 和/或 Al 的金属层(第一层)，Cr 和/或 Al 的金属和选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的混合层(第二层)，选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的金属层(第三层)和包含选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属和碳(C)的无定形层(第四层)构成的第一中间层和从基底侧依次由 Cr 和/或 Al 的金属层(第一层)，Cr 和/或 Al 的金属和主要由 WC 构成的化合物的混合层(第二层)，主要由 WC 构成的化合物层(第三层)和包含主要由 WC 构成的化合物和碳(C)的无定形层(第四层)构成的第二中间层。USP No.6716540 中所述的 DLC 形成的物体具有极好的粘合性，特别是对具有较高硬度的铁基基底如高速工具钢(HSS)，而 JP

No.2003-171758 中所述的 DLC 形成的物体具有极好的粘合性，特别是对具有较低硬度的铁基基底如轴承钢、不锈钢或者碳钢。

根据 JP No.2000-119843、USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 中所述的方法，因为根据基底的种类排列适当的中间层，可以获得能够显示出对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性的 DLC 形成的物体，即使形成较厚的 DLC 多层薄膜。然而，对于溅射(包括 UBM 溅射)来说，主要困难是由于在 AIP 中其使用碳离子作为原料而形成具有极高硬度的 DLC 薄膜。因此，使用溅射形成的 DLC 薄膜在耐磨性上要逊于使用 AIP 所形成的 DLC 薄膜。

### 发明内容

从上述情况来看，因此本发明的目的是提供一种 DLC 形成的物体，其除极好的耐磨性以外，还显示出对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性，例如，即使对于在最外表面侧上包含高硬度 DLC 薄膜的 DLC 多层薄膜以约 3 微米或以上的厚度形成到从高硬度材料如烧结碳化物到低硬度铁基材料的各种材料的情况，和制造 DLC 形成的物体的方法。

根据本发明的可以达到上述目的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体包括基底、主要由类金刚石碳构成的类金刚石碳薄膜和在基底和类金刚石碳薄膜之间的中间层，其中类金刚石碳薄膜从基底侧依次由第一类金刚石碳薄膜和第二类金刚石碳薄膜构成，基于毫微级压痕试验 (nano indentation test)，类金刚石碳薄膜的表面硬度为不少于 10GPa 至不多于 40GPa，和基于毫微级压痕试验，第二类金刚石碳薄膜的表面硬度为 40GPa 以上至不多于 90GPa。

在具有上述结构的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体中，第二类金刚石碳薄膜的表面硬度从在第一类金刚石碳薄膜和第二类金刚石碳薄膜之间的接合处侧朝第二类金刚石碳薄膜的最外层侧逐步或者连续地增加。

在具有上述结构的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体中，基底可由烧结碳化物材料构成，中间层可从基底侧依次由包括选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的第一金属层和包含选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属和 C 的无定形层构成。

在具有上述结构的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体中，另外，

基底可由铁基基底构成，中间层可从基底侧依次由包括 Cr 和/或 Al 的第二金属层、包括 Cr 和/或 Al 的金属和选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的复合金属层、包括选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的第一金属层和包含选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属和 C 的无定形层构成。

在具有上述结构的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体中，优选的是中间层的厚度相对于类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的总厚度为不少于 10% 至不多于 50%，第二类金刚石碳薄膜的厚度相对于除中间层之外的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的总厚度为不少于 50% 至不多于 90%。

根据本发明的可以实现上述目的的用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法是制造任何一个上述类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法，包括以下步骤：

- (a) 制备基底；
- (b) 通过溅射在基底上形成中间层；
- (c) 通过溅射在中间层上形成第一类金刚石碳薄膜；和
- (d) 通过阴极放电式电弧离子镀在第一类金刚石碳薄膜上形成第二类金刚石碳薄膜。

在上述制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法中，具有在一个真空室内提供的溅射蒸发源和阴极放电式电弧离子镀蒸发源的组合型涂布装置用于步骤(b)、(c)和(d)中。

在用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法中，优选的是步骤(b)包括通过非平衡磁控溅射的形成过程。

在用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法中，优选的是步骤(c)包括通过非平衡磁控溅射的形成过程步骤。

在用于制造类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体的方法中，优选的是组合型涂布装置包括非平衡磁控溅射蒸发源。

因为上述结构，本发明的类金刚石碳硬质多层薄膜形成的物体显著增强了基底和 DLC 薄膜间的粘合性并且还具有很好的耐磨性。根据本发明，可以确保极好的粘合性和耐磨性，即使包含作为最外表面的 DLC 薄膜的 DLC 多层薄膜以不少于约 3 微米的厚度形成在从烧结碳化物到具有低硬度的铁基材料的各种基底上。

## 附图说明

图 1 是显示根据本发明的第一个形成的物体的结构的示意剖视图；  
图 2 是显示根据本发明的第二个形成的物体的结构的示意剖视图；  
图 3 是显示一般溅射中的阴极结构的示意图。  
图 4 是显示 UBM 溅射中的阴极结构的示意图；和  
图 5 是显示组合型涂布装置的上表面的示意图。

## 具体实施方式

本发明人关注 AIP 和溅射，认真研究，以便提供一种除极好的耐磨性之外还显示出对 DLC 薄膜和基底两者具有极好的粘合性的 DLC 形成的物体(无论基底的种类，即使形成厚的 DLC 多层薄膜的话)。

如上所述，尽管 AIP 可以以优良的粘合性形成具有高硬度的 DLC 薄膜，特别是在高硬度基底如烧结碳化物上，同时确保令人满意的耐磨性，然而对例如具有低硬度的铁基基底等的粘合性是不足的。此外，它还具有形成约 3 微米或以上厚的 DLC 多层薄膜导致粘合性下降的问题。另一方面，溅射如 UBM 溅射可以通过根据基底的种类形成适当的中间层而形成能够显示出对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性的 DLC 形成的物体，如 JP No.2000-119843、USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 所示，而由于它难以形成具有高硬度的 DLC 薄膜而存在缺欠耐磨性的问题。

本发明人进行研究，通过利用 AIP 和溅射的薄膜形成过程的特性，来提供一种兼备粘合性和耐磨性的高硬度 DLC 形成的物体。结果，本发明人发现，如果使得在具有不同硬度双层结构的 DLC 薄膜中形成中间层和通过溅射在中间层侧上提供的具有低硬度的 DLC 薄膜(称为第一 DLC 薄膜)和形成通过 AIP 在最外层侧上提供的具有高硬度的 DLC 薄膜(称为第二 DLC 薄膜)的组合方法匹配可以成功地实现所期待的目的并完成本发明。

本发明的 DLC 形成的物体的特征在于，就 DLC 薄膜来说，由第一具有低硬度的 DLC 薄膜和第二具有高硬度的 DLC 薄膜构成的双层 DLC 薄膜具有优良的粘合性。根据基底的种类，在基底和 DLC 薄膜间提供能够显示出对基底和 DLC 薄膜两者具有极好的粘合性的预定中间



层。就中间层来说,例如,使用 JP No.2000-119843、USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 中所述的中间层。

根据本发明的 DLC 形成的物体的优选实施方案将参考附图进行描述。尽管在以下的优选实施方案中,JP No.2000-119843 和 JP No.2003-171758 中所述的中间层的实施例用于举例说明,但是中间层的种类不局限于此。例如,USP No.6716540 中所述的中间层有效用于具有较高硬度的铁基材料如高速工具钢。在实施方案 2 中,还可以使用 JP No.2003-171758 中所述的第二中间层。

#### [实施方案 1]

参考图 1 来描述根据本发明的 DLC 形成的物体的第一实施方案(称为第一 DLC 形成的物体)。第一 DLC 形成的物体是有用的,例如,使用具有较高硬度的基底如烧结碳化物材料,并且 JP No.2000-119843 中所述的中间层被典型地用作中间层。

如图 1 所示,第一 DLC 形成的物体 10 包括基底 1、主要由类金刚石碳构成类金刚石碳薄膜(DLC 薄膜)3、在基底 1 和 DLC 薄膜 3 之间的中间层 2(为了和随后所述的第二中间层区分,其可被称为第一中间层 2a)。

DLC 薄膜 3 从基底 1 侧依次由第一 DLC 薄膜 3a 和第二 DLC 薄膜 3b 构成,基于(实施例部分所述的)毫微级压痕试验,第一 DLC 薄膜 3a 的表面硬度为不少于 10GPa 至不多于 40GPa,而基于毫微级压痕试验,第二 DLC 薄膜 3b 的表面硬度为 40GPa 以上至不多于 90GPa。因为通过溅射(优选通过 UBM 溅射)形成第一 DLC 薄膜 3a 和通过 AIP 形成第二 DLC 薄膜 3b(随后详述),可以在最外表面侧上形成对中间层具有极好的粘合性的高硬度 DLC 薄膜。

第一 DLC 薄膜 3a 的表面硬度被控制为不少于 10GPa 至不多于 40GPa 以增强对中间层 2a 的粘合性,优选地,为不少于 20GPa 至不多于 30GPa。第二 DLC 薄膜 3b 的表面硬度被控制为 40GPa 以上至不多于 90GPa 以确保所期望的耐磨性,优选地,为不少于 50GPa 至不多于 80GPa。

优选地,第二 DLC 薄膜 3b 的表面硬度从在第一 DLC 薄膜 3a 和第二 DLC 薄膜 3b 之间的接合处侧朝第二 DLC 薄膜 3b 的最外表面层逐步或者连续地增加。因此,在第一 DLC 薄膜 3a 和第二 DLC 薄膜 3b

之间的粘合性被进一步增强。

第一 DLC 薄膜 3a 可仅仅由 DLC 构成，但可以包括至少一种选自 W、Ta、Mo、Nb、Cr 和 Al 的金属(用于中间层的第一金属和第二金属)。因此，由于第一 DLC 薄膜 3a 的内应力本身适度而提高随后的基底 1 的变形性能以及韧度的进一步改善，可以抑制 DLC 薄膜 3 的分离。在 DLC 薄膜中优选含有不少于 5 原子%至不多于 20 原子%的上述金属。当添加不少于 5 原子%金属时，可以有效地显示出应力缓和效应。然而，由于过量添加金属引起 DLC 薄膜 3a 硬度的过分减少，因此将上限优选设定为 20 原子%。

将描述中间层 2a 的结构。

如下所述，用于本实施方案的中间层 2a 具有双层结构，其从基底 1 侧依次由第一金属层 21(第一层)和无定形层 22(第二层)构成。

在本说明书中，为方便起见，包括至少一种选自 W、Ta、Mo 和 Nb 的金属(第一金属)的层称为“第一金属层”，包括金属 Cr/Al(第二金属)的层称为“第二金属层”。

第一层是由包括选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属的第一金属构成的层 21。第一金属层 21 可以独立地包含第一金属，或者可以是包含其两个或更多的混合层。另外，它可能是合金层，其中使第一金属的一部分成为合金。

第二层是包含选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属和 C 的无定形层 22。第二层可以独立地包含第一金属，或者可以以组合方式包含其两个或更多。无定形层是指这样的层，其中在透射电子显微观察(放大率：约 100,000 倍)中不能确认结晶相或者细沉积层。根据本发明，因为由形成第一层的第一金属如 W 和 C 构成的无定形层是在没有形成脆碳化物层的条件下形成的，所以可以防止中间层 2a 的内分离或者断裂。此外，因为形成最外表面的 DLC 薄膜 3 也是无定形的，还可以确保在 DLC 薄膜 3 和无定形层 22 之间的粘合性。

形成无定形层 22 的第一金属的浓度(和碳的浓度)可基本上恒定。然而，第一金属优选从基底 1 侧朝 DLC 薄膜 3(表面层侧)逐步或者连续地减少(换句话说，碳的浓度从 0%增加到 100%)。因此，因为由多层薄膜构成的 DLC 形成的物体 10 的机械特性从基底 1 侧朝 DLC 薄膜 3 逐步或者连续地变化，可以有效地防止伴随热震等的局部应力集中所

引起的分离。

在这种实施方案中，形成第一层和第二层的金属种类可以相同或不同，只要满足上述要求。因为用于第一层的第一金属是 W、Ta、Mo 或者 Nb，例如由 W 构成的金属层 21 和由 Ta 和 C 构成的无定形层 22 可分别用作第一层和第二层，在这种情况下，同样显示出上述作用。为确保更好的作用，优选形成第一层和第二层使得包含同种金属，并且更优选由同种金属形成。例如，优选的是第一层是由 W 构成的金属层 21，第二层是由 W、Ta 和 C 构成的无定形层 22，更优选的是第一层是由 W 构成的金属层 21，第二层是 W 和 C 的无定形层 22，如随后的实施例所述。

第一中间层 2a 的厚度(第一层和第二层的总厚度)优选被基本上设置为相对于 DLC 多层薄膜(由中间层 2a 和 DLC 薄膜 3 构成的多层薄膜)的总厚度的不少于 10% 至不多于 50%。因此，可以确保在基底 1 和 DLC 薄膜 3 之间的极好的粘合性而不削弱中间层 2a 和 DLC 薄膜 3 的作用。

第二 DLC 薄膜 3b 的厚度优选被基本上设置为相对于除中间层之外的 DLC 多层薄膜的总厚度(或者第一 DLC 薄膜 3a 和第二 DLC 薄膜 3b 的总厚度)的不少于 50% 至不多于 90%。因此，可以增强 DLC 多层薄膜的耐磨性。

在这种实施方案中，由碳构成的应力缓和层(未示)可提供在无定形层 22(第二层)和第一 DLC 薄膜 3a 之间。通过提供所述由 C 构成的应力缓和层，集中至无定形层 22 和第一 DLC 薄膜 3a 间接合处的应力可被缓和而进一步提高粘合性。为有效地显示出应力缓和层的作用，应力缓和层的厚度优选被基本上设置为第一 DLC 薄膜 3a 的厚度的约 20-80%。

应力缓和层的硬度优选从第一金属层(第一层)21 朝 DLC 薄膜 3 逐步或者连续地增加。具体地，应力缓和层的硬度优选接近于与无定形层 22 接合处的无定形层 22 的硬度，朝第一 DLC 薄膜 3a 的表面层侧逐步或者连续地增加，并且基本上等同于与第一 DLC 薄膜 3 接合处的第一 DLC 薄膜 3 的表面硬度。在应力缓和层和无定形层 22 间的接合处，两者之间的接合处的硬度差优选约不多于 10GPa。因此，因为可以使集中至相邻层接合处的应力最小化，进一步提高了粘合性。

第一 DLC 形成的物体优选进一步包括在基底 1 和第一金属层

21(第一层)之间的扩散层。因此,进一步提高了在基底1和第一层之间的粘合性。

作为基底1,例如,使用烧结碳化物、铝热剂(thermet)、绝缘材料如SiC或者 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、陶瓷材料(具有约1500Hv-2000Hv维氏硬度)等。

#### [实施方案2]

根据本发明的DLC形成的物体的第二实施方案(第二DLC形成的物体)将参考图2进行描述。在图2中,将与图1相同的附图标记分配给与第一DLC形成的物体相一致的部分。

第二形成的物体不同于第一形成的物体之处在于中间层由四层构成,铁基材料(优选地,具有较低硬度的材料如轴承钢)用作基底,如下所详述。作为待用于第二形成的物体中的中间层,一般给出JP No.2003-171758中所述的中间层。和第一DLC形成的物体中的中间层相比,第二DLC形成的物体中的第三层(金属层)和第四层(无定形层)分别相当于第一DLC形成的物体中的第一层和第二层。省略了与第一DLC形成的物体中的那些相一致的部分(第三层、第四层和DLC薄膜3)的详细说明。

如图2所示,根据本发明的第二DLC形成的物体20包括基底1、主要由DLC构成的DLC薄膜3、和在基底1和DLC薄膜3之间的中间层2b(其可被称为第二中间层,以区别第一DLC形成的物体中的中间层)。

中间层2b具有四层结构,包括由Cr和/或Al构成的第二金属层23(第一层)、由Cr和/或Al的金属和选自W、Ta、Mo和Nb中的至少一种金属构成的复合金属层24(第二层)、由至少一种选自W、Ta、Mo和Nb构成的第一金属层21(第三层)和包含选自W、Ta、Mo和Nb中的至少一种金属和C的无定形层22(第四层)。

根据这种实施方案,因为在铁基基底侧上形成对铁基基底具有极好的粘合性的Cr/Al金属层(第一层),在DLC薄膜侧上形成包含相同无定形的C作为DLC的无定形层(第四层),所以可以确保对铁基基底和DLC薄膜都具有极好的粘合性。因为中间层的第二层进一步包含形成第一层的Cr/Al金属,所以对第一层的粘合性也是极好的。因为第三层进一步包含形成第二层的其他金属(W、Ta、Mo和Nb),所以对第二层的粘合性也是极好的。因为第四层进一步包含形成第三层的其他

元素，因此对第三层的粘合性也是极好的。用于本发明的中间层可以确保极好的粘合性，即使形成的 DLC 多层薄膜的厚度为 3 微米或以上，因为调节形成中间层的各个层的组分以致确保各个对其上或其所形成的层的粘合性，而且这种调节还使得不引起在中间层的内部的分离或者断裂。

第一层是 Cr 和/或 Al 的第二金属层 23。第二金属层 23 在机械特性等方面类似于铁基基底 1，并且可以显示出令人满意的对铁基基底 1 的粘合性。第二金属层 23 可以独立地包含 Cr 或者 Al，或者可以是包含 Cr 和 Al 的混合层。另外，它可能是合金层，其中使 Cr 和 Al 的一部分成为合金。

第二层是复合金属层 24，其包含形成第一层的第二金属(Cr/Al)和构成第三层的第一金属(选自 W、Ta、Mo 和 Nb 中的至少一种金属)。可以独立地包含第一和第二金属，或者其两个或更多可以组合使用。

形成复合金属层 24 的第一金属的浓度可以基本上是恒定的。第二金属的含量优选地从铁基基底 1 侧朝 DLC 薄膜 3(表面层侧)逐步或者连续地减小(或者第二金属的浓度从 100%减小到 0%)。因此，复合金属层 24 的机械特性可以从第一层侧到第三层侧逐步或者连续地变化，并且因而可以有效地防止由热震等局部热应力引起的分离。

省略第三层和第四层的描述。

优选以和第一 DLC 形成的物体中同样的方式控制第二中间层 2b 的厚度。

在第二 DLC 形成的物体中，同样地，应力缓和层(未示)优选进一步以和第一 DLC 形成的物体中同样的方式在无定形层 22(第四层)和 DLC 薄膜 3 之间形成。扩散层(未示)可以进一步在基底 1 和第二金属层 23(第一层)之间、在第二金属层 23(第一层)该复合金属层(第二层)24 之间、在复合金属层 24(第二层)和第一金属层 21(第三层)之间和在第一金属层 21(第三层)和无定形层 22(第四层)之间的至少任一个中提供。由于具体细节基本上与第一 DLC 形成的物体中的相同，所以省略了描述。

作为铁基基底 1，可以没有特别限制地使用任何铁基材料，包括具有较高硬度的铁基材料(维氏硬度为约 900Hv)如高速工具钢，和维氏硬度约 200Hv-800Hv 的低硬度铁基材料。在本发明中，优选使用具有低硬度的铁基材料，例如，包括轴承钢、不锈钢、碳钢等，其硬度低于

高速工具钢。

以上描述了根据本发明的第二 DLC 形成的物体。

然后将描述根据本发明的第一和第二 DLC 形成的物体的制造方法。如上所述，因为除了基底的种类和中间层结构不同以外，第一和第二 DLC 形成的物体是相同的，所以这些形成的物体的制造方法一起进行描述。

根据本发明的 DLC 形成的物体的制造方法包括以下步骤：(a)制备基底 1；(b)在基底 1 上通过溅射形成中间层 2；(c)在中间层 2 上通过溅射形成第一类金刚石碳薄膜 2a；和(d)在第一类金刚石碳薄膜 2a 上通过阴极放电式电弧离子镀形成第二类金刚石碳薄膜 2b。

制备所述的基底 1(步骤(a))。

然后在基底 1 上通过溅射形成中间层 2(步骤(b))。

因为许多种类金属可以容易地通过溅射而被蒸发，所以可以容易地形成例如包含作为 JP No.2000-119843、USP No.6716540 和 JP No.2003-171758 中所述的中间层的不同金属的中间层。此外，因为通过控制溅射功率，可以广泛地控制金属的蒸发量，所以可以容易地形成包含中间层中所含的金属和碳的无定形层(优选地，无定形层中金属的浓度连续或者逐步地变化)。虽然许多金属可以通过利用 AIP 进行蒸发，但是难以通过 AIP 蒸发极痕量的金属，因为存在着用于在真空中保持电弧放电的最小电流。因此，难以通过 AIP 形成三份相关现有技术文件所述的中间层。基于以上所述观点，在本发明中通过使用溅射形成中间层。

具体地，例如通过利用 Cr 靶或者 W 靶在纯 Ar 气氛中通过溅射可以形成 Cr 层或者 W 层。

优选通过 UBM 溅射形成中间层 2。根据 UBM 溅射，在形成包含作为第一 DLC 形成的物体中的第一金属 W、Ta、Mo 和 Nb 的无定形层 22(第二层)中，例如，在不通过具有高碳化物形成能力的第一金属形成碳化物的情况下，可以获得均质的无定形层 22。

在形成中间层 2 的过程中，优选在形成(第一 DLC 形成的物体中的)第一层或者(第二 DLC 形成的物体中的)第一至第三层的步骤中将基底温度控制为约 150℃ 至 350℃(优选地约 250℃ 和 350℃)以提高对基底的扩散性和第一层中金属元素的层间(layer-to-layer)扩散性。因此，还可

以提高第一层对基底的粘合性和第一层至第三层之间的层间粘合性。然而，在形成无定形层和随后的 DLC 薄膜的过程中，基底温度优选被控制为 300 至 100℃(更优选约 200 至 100℃)，因为这些层对于热来说是脆弱的。

当在中间层 2 和 DLC 薄膜 3 间形成应力缓和层时，同样使用溅射(优选 UBM 溅射)。为控制应力缓和层的硬度，施加于铁基基底 1 的偏压优选控制在约-50V 至-100V。

在这样形成的中间层 2(其中所形成的各个层具有优良的粘合性)上，通过溅射(优选，通过 UBM 溅射)形成第一 DLC 薄膜 3a(步骤(c))。根据 UBM 溅射，可以形成具有高硬度的致密的第一 DLC 薄膜 3a。溅射的细节同步骤(b)中所述的相同。

在本发明中，形成中间层 2 和第一 DLC 薄膜 3a 的步骤(包括，如果形成应力缓和层，形成应力缓和层的步骤)优选通过利用溅射连续地进行。因此，由于在形成中间层的无定形层和第一 DLC 薄膜 3a 之间的接合处是非清晰的，并且第一 DLC 薄膜 3a 也是无定形的，所以也确保了在无定形层和第一 DLC 薄膜 3 之间的粘合性。UBM 溅射更优选用于全部这些步骤中。

可以增加第一 DLC 薄膜 3a 的硬度，例如通过将施加于基底的偏压设高为-100V 至-200V。另外，还可以通过调节第一 DLC 薄膜 3a 的氢含量来控制硬度，并且如果氢含量减少，硬度增加。第一 DLC 薄膜 3a 的氢含量被控制为约 5% 至 20%。

在第一 DLC 薄膜 3a 上，通过阴极放电式电弧离子镀(AIP)形成第二 DLC 薄膜 3b(步骤(d))。因此，可以获得具有高硬度(接近于金刚石的极高硬度)、极好耐磨性的最外表面层，其不能通过溅射获得。因为如上所述，AIP 使用固体碳作为蒸发源，与由 CVD 形成的 DLC 薄膜相比，可以形成不含氢的薄膜。通常，DLC 薄膜的硬度受薄膜中氢量的很大影响，并且众所周知由于氢量较小，形成了具有较大硬度的 DLC 薄膜。

上述步骤(b)、(c)和(d)可以通过利用溅射装置和 AIP 装置单独进行。在这种情况下，中间层 2 和第一 DLC 层 3a 通过利用溅射装置形成。在释放至该气氛后，通过利用 AIP 装置单独形成第二 DLC 薄膜。另外，为进一步有效地形成薄膜同时尽可能地防止在第一和第二 DLC

薄膜之间的粘合性的减少，优选使用在一个真空室中装备有溅射蒸发源(优选，UBM型溅射蒸发源)和阴极放电式弧离子镀蒸发源两者的组合型涂布装置。因此，从中间层延伸到第一和第二DLC薄膜的步骤可以连续地进行。

参考实施例，还将更具体地描述本发明的结构和作用。本发明决不局限于这些实施例，并且可以在适合于本发明主旨的范围内以适当的变型进行，并且因此所述变型意旨被本发明的技术范围包涵。

#### [实施例]

按如下方式制造表1中所示具有不同薄膜结构的DLC形成的物体(实施例1-11)，并且评价其对DLC薄膜的粘合性。其中，实施例2-6和8-11是满足本发明要求的本发明实施例，而实施例1和7是未满足本发明要求的对比实施例。实施例2-6都具有双层中间层，而实施例8-11都具有四层中间层。

#### (基底)

如表1所示，烧结碳化物(“UT120T”，由Mitsubishi Materials公司)用于实施例1-6，而JIS标准的SUJ2用于实施例7-12。每个基底的尺寸为12cm正方和5mm厚并且具有镜面抛光的表面(Ra=约0.02微米)。

预先使用碱槽和纯水槽用超声波洗涤这些基底并干燥。

#### (配制中间层和DLC薄膜)

##### (1)实施例2-6和8-11(本发明实施例)

使用图5所示的具有多个蒸发源的组合型涂布装置(“AIP-S40HC”，Kobe Steel, Ltd.制造)，形成中间层和DLC薄膜如下。如图5所示的组合型涂布装置包括AIP蒸发源(靶径： $\Phi 100\text{mm}$ )和UMB蒸发源(靶径： $127\text{mm} \times 508\text{mm}$ )。

将各个基底放置在组合型涂布装置中的基底工作台上，在将装置的内压降到约 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空后，通过加热器将基底加热至约 $150^\circ\text{C}$ 而进行基底的脱气。使用Ar等离子蚀刻基底的表面。在刻蚀过程中，基底的温度从 $200^\circ\text{C}$ 升高到 $250^\circ\text{C}$ 。使用如表1所示的UBMS形成中间层和第一DLC薄膜，并且使用AIP形成第二DLC薄膜。

具体地，实施例2-6的中间层如下制造。

在纯Ar气氛中使用表1中所示的第一层金属(W、Ta、Mo或者



Nb)靶通过 UBMS 形成第一层。然后使用第二层金属(和第一层中的金属相同)和碳(C)靶通过 UBMS 形成第二层。在实施例 6 中,通过分别调节 W 和碳(C)靶的溅射功率为 4kW 至 0.1kw 和 0.1kw 至 6kw,使第二层中的 W 的含量从第一层侧向第二层侧连续下降。

在实施例 8-11 中,如下制造四层结构的中间层。

在纯 Ar 气氛中使用表 1 中所示的第一层金属(Cr 或者 Al)靶通过 UBMS 形成第一层。然后使用表 1 中所示的第一层金属和第三层金属(W 或者 Ta)靶通过 UBMS 形成第二层。使用表 1 中所示的第三层金属(W 或者 Ta)靶通过 UBMS 形成第三层。使用表 1 中所示的第四层金属(和第三层中的金属相同)和碳(C)靶通过 UBMS 形成第四层。

在这样形成该中间层后,如下形成在硬度方面不同的双层结构的 DLC 薄膜。

通过 UBMS 形成表 1 中所示的具有低硬度(约 20 至 40GPa)的第一 DLC 薄膜。具体地,用 6kW 至靶的输入功率在全压力为 0.4Pa 的 Ar 或者(Ar+CH<sub>4</sub>)混合气体中形成第一 DLC 薄膜。施加-100V 至-200V 的直流偏压,使得基底(加工对象)具有负电势。

通过 AIP 形成具有高硬度(约 40GPa 至 80GPa)的第二 DLC 薄膜。具体地,使用至 C 靶为 50A 的电弧电流、0.1Pa 的 Ar 气体压力和-100V 至 200V 的直流偏压来形成所述薄膜。在实施例 11 中,控制第二 DLC 薄膜的硬度使得通过从-50V 至-150V 连续变化偏压而使其从具有第一 DLC 薄膜的接合处侧至第二 DLC 薄膜的最外层侧增加。

## (2)实施例 1 和 7(对比实施例)

如表 1 所示,使用 AIP 形成中间层和 DLC 薄膜。作为装置,使用类似于(1)的组合型涂布装置,并且使用其 AIP 蒸发源。详细的形成方法如下。

使用-800V 的偏压,形成厚度为 100nm 的中间层(混合层),同时在 Ar 压力为 0.1Pa 的气氛下用 50A 的电弧电流向 C 靶放电,其后用 200V 的偏压形成 DLC 薄膜。

### (测量硬度)

通过使用毫微级压痕系统(毫微级压痕试验器“ENT-1100a”, Elionix Inc.制造)测量中间层和 DLC 薄膜的表面硬度。通过利用速干胶将样品固定到测量夹具上,将其安置在加热工作台上,在其上保持 26

℃达 30 分钟或以上，在装置和样品之间的温差消失时，在 200mg 至 2g 的负荷下测量校正压头形状影响后的硬度。

(评价方法)

对于各个这样获得的表 1 中所示的形成的物体，如下所述进行 LEVETEST 划痕试验，评价对 DLC 薄膜的粘合性(临界负荷)。

(划痕试验)

将各个形成的物体固定到移动的工作台上，该移动的工作台以 10mm/min 的速度运动，同时以 100N/mm 的负荷率通过利用金刚石压头向各个形成的物体施加负荷。通过光学显微镜(放大率；200 倍)观察各个形成的物体上的划痕裂纹，以测量引起 DLC 薄膜分离的划痕临界负荷(N)。

这些结果同样示于表 1 中。

[ 表 1 ]

编号	基底	中间层					DLC 薄膜						总厚度 ( $\mu\text{m}$ )	划痕临界负荷 (N)
		方法	第 1 层	第 2 层	第 3 层	第 4 层	第一 DLC 薄膜			第二 DLC 薄膜				
							厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 (GPa)	方法	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 (GPa)	方法		
1	WC-Co	AIP	W/C	-	-	-	0.01	-	-	-	AIP	60	3.1	55
2	WC-Co	UBMS	W	W/C	-	-	0.5	UBMS	30	1.0	AIP	60	3.0	82
3	WC-Co	UBMS	Ta	Ta/C	-	-	0.6	UBMS	30	1.1	AIP	60	3.1	77
4	WC-Co	UBMS	Mo	Mo/C	-	-	0.4	UBMS	30	1.2	AIP	60	3.1	78
5	WC-Co	UBMS	Nb	Nb/C	-	-	0.5	UBMS	30	1.0	AIP	60	3.0	78
6	WC-Co	UBMS	W	W/C (倾斜)	-	-	1.0	UBMS	40	1.0	AIP	40至80	3.2	80
7	SUJ2	AIP	Fe/C	-	-	-	0.01	-	-	-	AIP	60	3.0	35
8	SUJ2	UBMS	Cr	Cr/W	W	W/C	0.8	UBMS	20	0.5	AIP	65	3.1	60
9	SUJ2	UBMS	Al	Al/W	W	W/C	1.0	UBMS	20	0.7	AIP	65	3.0	61
10	SUJ2	UBMS	Cr	Cr/W	Ta	Ta/C	0.6	UBMS	20	0.6	AIP	60	3.0	58
11	SUJ2	UBMS	Cr	Cr/W	W	W/C	1.0	UBMS	40	1.0	AIP	40至80	3.2	55

从表 1 中，考虑以下内容。

在满足本发明要求的本发明实施例 2-6 和 8-11 中，即使形成厚度约 3 微米的具有高硬度 DLC 薄膜的 DLC 多层薄膜作为最外层，也可以显示出极好的粘合性。具体来说，在使用烧结碳化物基底实施例 2-6 中，划痕临界负荷不小于 77N，在使用铁基基底的实施例 8-11 中划痕临界负荷不小于 55N，可以获得极高的粘合强度。

与此相反，实施例 1 和 7 是其中 DLC 薄膜仅由单层构成的对比实施例，仅仅在 DLC 薄膜和基底间形成无定形层而没有金属层。在这些对比实施例的每一个中，在烧结碳化物基底中的划痕临界负荷小于 60N，而在铁基基底中划痕临界负荷小于 40N，对 DLC 薄膜的粘合性是逊色的。

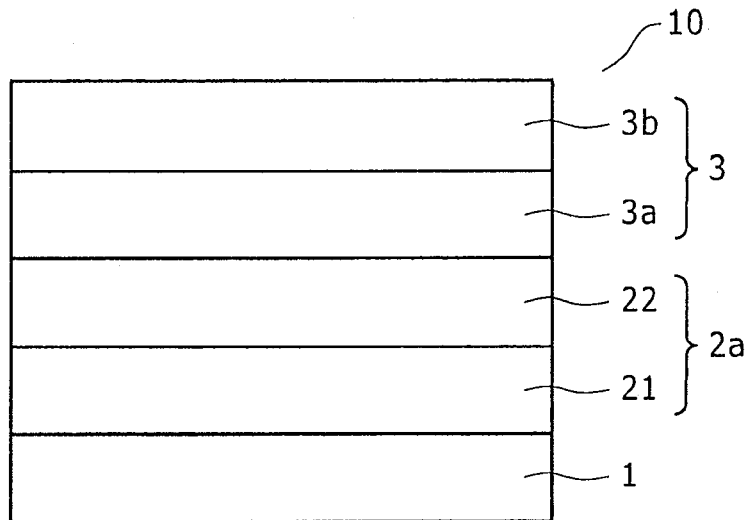


图 1

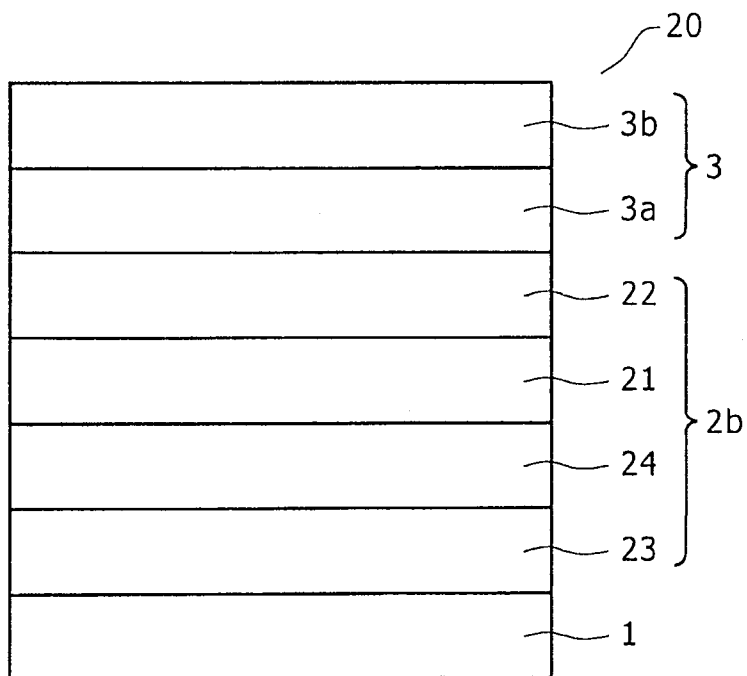


图 2

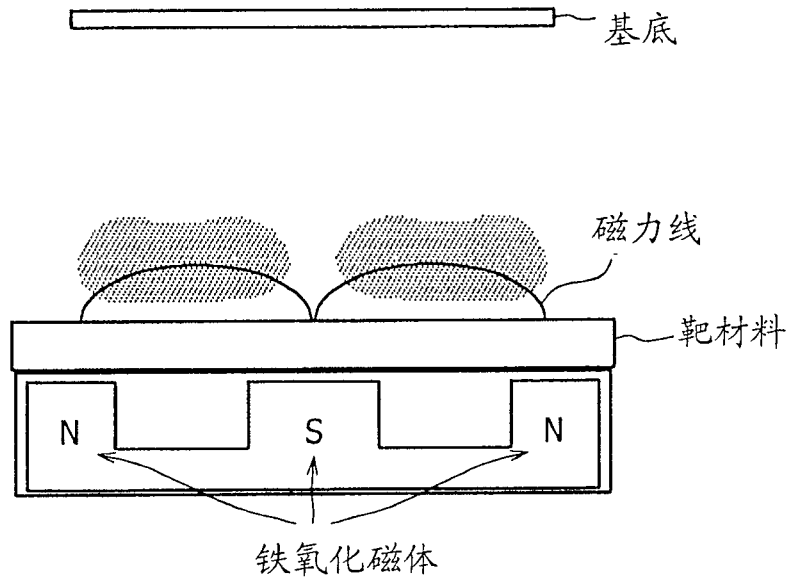


图 3

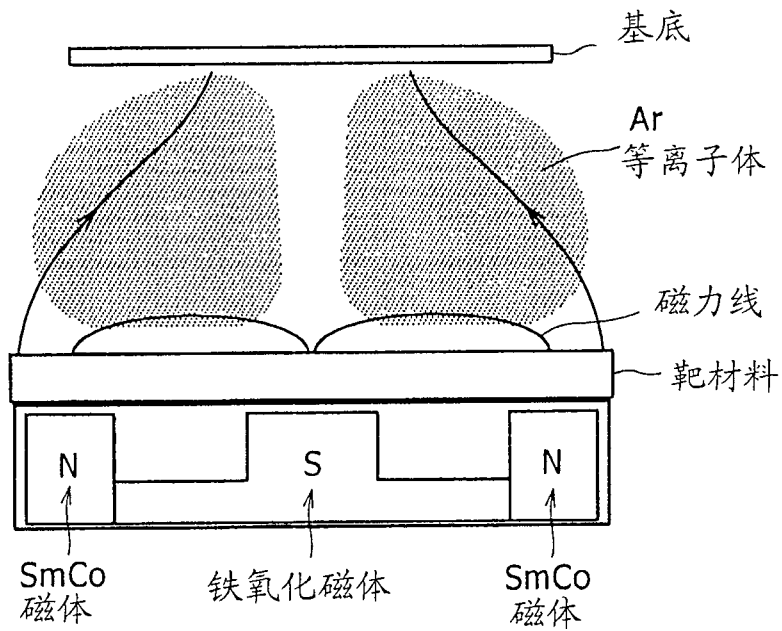


图 4

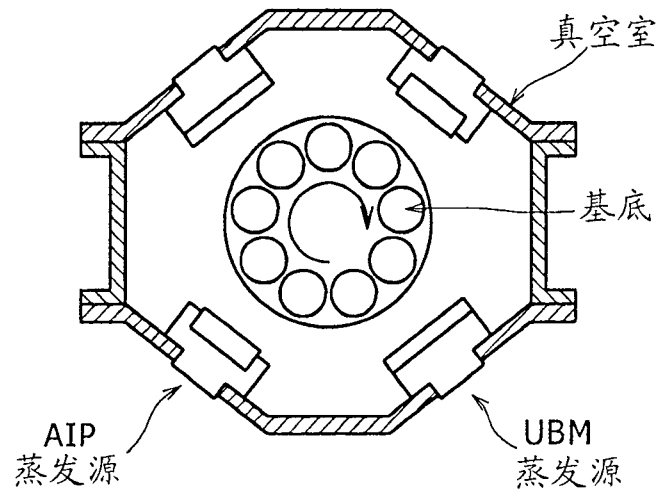


图 5