

(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1月3日(03.01.2014)



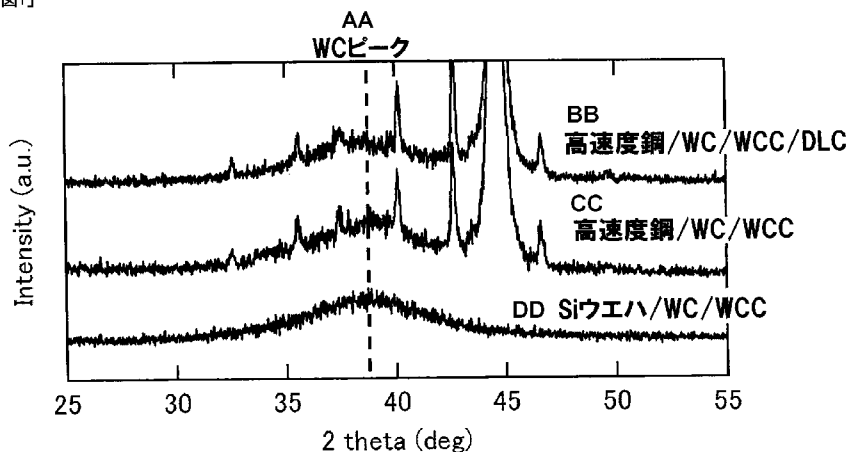
(10) 国際公開番号  
WO 2014/003172 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 16/27 (2006.01) B23B 27/20 (2006.01)  
B23B 27/14 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067833
- (22) 国際出願日: 2013年6月28日(28.06.2013)
- (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 2012-146681 2012年6月29日(29.06.2012) JP  
特願 2012-254164 2012年11月20日(20.11.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.))  
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 弘高(ITO Hirotaka).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.);  
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号  
虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 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, IS, 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, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MOLDED BODY OF DLC FILM

(54) 発明の名称: D L C膜成形体

[図1]



- AA WC peak  
BB High-speed steel/WC/WCC/DLC  
CC High-speed steel/WC/WCC  
DD Si wafer/WC/WCC

(57) Abstract: A molded body of a DLC film, said molded body being provided with the DLC film that is formed, via an intermediate layer, on a base material, wherein the intermediate layer comprises tungsten carbide as a main component and has a film thickness of 40-450 nm inclusive.

(57) 要約: DLC膜が、中間層を介して基材上に形成されたDLC膜成形体であって、前記中間層が、タングステンカーバイドを主成分とし、かつ膜厚が40nm以上450nm以下である。



WO 2014/003172 A1

## 明 細 書

発明の名称：DLC膜成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ダイヤモンドライクカーボン（以下、「DLC」という。）膜成形体に関するものであり、DLC膜と基材との密着性に優れたDLC膜成形体に関するものである。

### 背景技術

[0002] DLCは、ダイヤモンドとグラファイトとの中間的な性質を有する非晶質炭素であり、ダイヤモンドと同様、硬度が高く、耐摩耗性、固体潤滑性、熱伝導性、化学的安定性の特性に優れている。よってDLC膜は、例えば、摺動部材、金型、切削工具類、耐摩耗性機械部品、研磨材、磁気・光学部品等の各種部品の保護膜として利用されつつある。

[0003] しかしDLC膜は、基材（特に金属基材）との密着性が悪く、剥離しやすいといった問題がある。剥離が発生する原因として、DLC膜の内部応力が高いことや、金属とDLCとの化学結合が弱いことなどが挙げられる。

[0004] そのため、DLC膜と基材との密着性を高めるべく、DLC膜の厚さを非常に薄くすること等がなされている。しかしDLC膜の厚さを非常に薄くすると、DLC膜が有する上記優れた特性が存分に発揮されない場合がある。

[0005] DLC膜を一定以上の厚さで形成することを前提に、該DLC膜と基材との密着性を向上させる技術として、該DLC膜と基材の間に中間層を設ける技術が種々提案されている。例えば特許文献1には、前記中間層を、Cr、Alを用いた第1層から第4層までの4層の積層構造とすることによって、前記密着性を向上させることが開示されている。さらに特許文献2には、鋼母材上にDLC膜を形成する際に、5層構造の下地を設けることによって前記密着性を向上させる技術が示されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2003-171758号公報

特許文献2：日本国特開2007-327632号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記技術では、一定以上の厚さのDLC膜を形成する場合、該DLC膜と基材との間に設ける中間層を多層構造とする必要があり、製造工程が煩雑になるといった問題がある。本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、一定以上の厚さのDLC膜を形成する場合であっても、上記先行技術よりも簡便な構造の中間層で、DLC膜と基材の密着性を高められるDLC膜成形体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決し得た本発明のDLC膜成形体は、DLC膜が、中間層を介して基材上に形成されたDLC膜成形体であって、前記中間層が、タングステンカーバイド(WC)を主成分とし、かつ膜厚が40nm以上450nm以下であるところに特徴を有する。

[0009] 前記中間層は、基材側からDLC膜側に向かって炭素が増加するとともにタングステンが減少する組成傾斜構造を有していることが好ましい。

[0010] また前記中間層は、X線回折による構造解析において、 $2\theta = 35^\circ \sim 45^\circ$ にWCに由来するブロードなピークが観測されるものであることが好ましい。

[0011] 更に、本発明のDLC膜成形体は、前記DLC膜の膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以上である場合も、DLC膜と基材の優れた密着性を確保することができる。

### 発明の効果

[0012] 従来、DLC膜を一定以上の厚さで形成しようとする場合、中間層を多層構造としなければ十分な密着性が得られなかったが、本発明によれば、簡便な構造の中間層で十分高い密着性を確保することができる。その結果、DLC膜と基材の間の中間層を短時間で成膜でき、生産性の向上を図ることがで

きる。また、該中間層上に一定以上の厚さのDLC膜を形成することもできるので、DLC膜が本来有する耐摩耗性を存分に発揮させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例において測定した、中間層のX線回折による構造解析結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、基材とDLC膜との間に形成する中間層を、タングステンカーバイドを主成分とするものであって、所定の厚さとすれば、該中間層を複雑な構造としなくとも、基材とDLC膜の密着性が十分に高められることを見出し、本発明を完成した。

[0015] まず、本発明に係る中間層の材質について説明する。

[0016] 本発明に係る中間層は、タングステンカーバイド(WC)を主成分とするものである。尚、本発明において、「タングステンカーバイド(WC)を主成分とする」とは、中間層の膜厚方向において、膜厚の60%以上をタングステンカーバイド(WC)が占めることを意味する。上記タングステンカーバイド(WC)には、後述するWC層(組成単一層)を構成するタングステンカーバイドの他、組成傾斜層(W-WC、WC-C)を構成するタングステンカーバイドも含まれる。

[0017] 中間層におけるWC以外の成分として、不可避免的に含まれる元素(例えば、アルゴンなどのスパッタリング時に用いる希ガスの成分や、WCターゲット中にバインダとして含まれるコバルトなど)や、中間層におけるW層(金属層)を構成するWなどが挙げられる。尚、WCターゲットにはバインダとしてC<sub>o</sub>を含んでも含まなくてもよく、バインダを含む場合は、不可避免的に含まれる元素としてアルゴンなどのスパッタリング時に用いる希ガスの成分に加え、バインダ成分であるC<sub>o</sub>などを含んでもよい。

[0018] 上記中間層の組成形態(膜厚方向の組成形態)として、下記の形態が挙げられる。

(a) 実質WC単層、即ち、WCと不可避免的に含まれる元素（上述したアルゴンなどのスパッタリング時に用いる希ガスの成分や、WCターゲット中にバインダとして含まれるコバルトなど）からなる層（WC層）、

また、組成傾斜構造を有する形態として、

(b) 基材直上にWC層が形成され、DLC膜側に近づくにつれて炭素が増加するとともにタングステンが減少する組成傾斜構造（WC-C）を有する層（WC/WC-C層）

(c) 基材直上にW（金属）層が形成され、次いでWC層が形成され、DLC膜側に近づくにつれて炭素が増加するとともにタングステンが減少する組成傾斜構造（WC-C）を有する層（W/WC/WC-C層）

(d) 基材側がW（金属）であり、DLC膜側に近づくにつれて炭素が増加する組成傾斜構造（W-WC）、次いでWC層が形成され、DLC膜側に近づくにつれて炭素が増加するとともにタングステンが減少する組成傾斜構造（WC-C）を有する層（W-WC/WC/WC-C層）

上記（b）～（d）の組成傾斜構造における元素の増減は、段階的または連続的であればよい。

[0019] 本発明に係る中間層の主成分であるWCは、DLCの構成元素であるカーボンを含んでおり、WCを構成するタングステンもDLCを構成するカーボンと相性が良いため、DLC膜との化学結合性が高い。

[0020] また、上記（b）～（d）の通り、DLC膜との界面付近の炭素量を増加させた組成傾斜構造（WC-C）を採用することによって、中間層とDLC膜との界面結合性が更に増加する。更には上記（d）の通り、基材（特に金属基材）との界面付近のW（金属成分）量を増加させた組成傾斜構造（W-WC）を採用することによって、基材と中間層の界面結合性も増加し、DLC膜成形体全体の密着性が更に向上する。

[0021] 本発明に係る中間層は、水素を含む場合がある。水素を含む場合、数at%～約20at%の水素を含みうる。

[0022] 上記（b）～（d）の通り、DLC膜との界面付近の炭素量を増加させた

組成傾斜構造（WC-C）を有する場合、水素量も組成傾斜構造を示す場合がある。即ち、組成傾斜構造におけるWCには水素がほとんど含まれず、DLC膜側に向かうにつれてC量と共に水素量が増加する（例えば、DLC膜と接する部分で20at%近い水素を含む）場合がある。

[0023] [中間層の膜厚]

本発明に係る中間層の膜厚は、40nm以上450nm以下である。後述する実施例に示す通り、該膜厚が薄すぎると、基材表面に中間層が均一に形成されない等の不具合が生じ、密着性向上効果が存分に発揮されない。よって中間層の膜厚は40nm以上とする。好ましくは100nm以上、より好ましくは140nm以上、更に好ましくは200nm以上である。

[0024] 一方、中間層の膜厚が厚すぎると、中間層はDLC膜に比べて硬度が低いいため、中間層を起点としてクラックが発生し、該クラックが進展してDLC膜の剥離に至る、といった不具合が生じる。また組成傾斜構造を有する場合、中間層の膜厚が厚すぎると硬度の不安定な領域が生じ、密着性がかえって低下する。よって、中間層の膜厚は450nm以下とする。好ましくは400nm以下、より好ましくは360nm以下、更に好ましくは300nm以下である。

[0025] 尚、上記組成傾斜構造を形成する場合、中間層全体が組成傾斜層である場合の他、WC層（組成単一層）と、組成傾斜層（基材側に形成されるW-WC、および/または、DLC膜側に形成されるWC-C）の組み合わせが挙げられる。

[0026] 中間層が、この組成単一層と組成傾斜層の組み合わせの場合、中間層膜厚に占めるこれらの割合を、例えば、組成単一層の膜厚：組成傾斜層の膜厚（基材側とDLC膜側の両方に形成される場合は合計膜厚）=1：1（好ましくは1：1.5）～1：3（好ましくは1：2.5）の範囲内とすることができる。また、(c)のW/WC/WC-C及び(d)のW/W-WC/WC/WC-Cでは、WCよりも下層（基板側）の膜厚と、WCよりも上層（DLC側）の膜厚との比が1：1.5～1：4の間にあることが好ましく、

更に好ましくは1 : 1.6 ~ 1 : 3の間である。

[0027] 本発明に係る中間層は、特徴として、後述する通り応力が小さく、かつDL C膜との化学結合性に優れているため、従来の中間層や下地層よりも優れた密着性を発揮すると考えられる。

[0028] 実際に、膜厚が300 nm程度の、WC系皮膜（本発明に係る中間層）と金属膜（Cr系）をそれぞれ、同一基板（Si（100）ウエハ上）に形成して、ウエハのたわみ量を測定し、Stoneyの式から応力を算出・対比したところ、WC系皮膜の圧縮応力は-1.5 ~ -2.0 GPaであったのに対し、Cr系皮膜の圧縮応力は-3.0 GPa程度であり、WC系皮膜よりも高い圧縮応力を示した。このことから、本発明に係る中間層（WC系皮膜）は、金属膜よりも応力が低いことがわかる。

[0029] この様に本発明に係る中間層の応力が小さい理由として、次のことが考えられる。即ち、中間層が非晶質構造または微結晶構造を示す場合に、結晶構造を有する金属層（具体的には、スパッタ法で柱状の結晶成長を示す金属層）よりも応力が小さくなると考えられる。

[0030] 上記の通り、本件に係る中間層が非晶質構造（アモルファス構造）または微結晶構造を示すことは、後述する実施例で測定した図1に示す通り、X線回折による $2\theta - \theta$ 法の測定で、 $2\theta = 35^\circ \sim 45^\circ$ の範囲内にブロードなピークが観察されることから確認できる。これに対し、WCが結晶性の構造である場合には、 $2\theta = 36^\circ$ 付近にシャープな（100）回折線が確認される。

[0031] 尚、上記特許文献1の表1には、W（0.1  $\mu\text{m}$ ）/WC傾斜層（0.2  $\mu\text{m}$ ）が密着性に劣る比較例として示されている。この中間層は、水素含有量やバイアス電圧、成膜速度等の成膜条件の影響により、おそらく十分な非晶質構造が形成されていないため、密着性に劣っていると思われる。

[0032] [DL C膜]

本発明は、最表面に形成するDL C膜まで規定するものでなく、一般的に知られているDL C膜を採用することができる。自動車部品や機械部品等と

して用いられる摺動部品に適用する場合、DLC膜を構成するDLCとして、水素含有DLC ( $a-C:H$  (水素化アモルファスカーボン) や、 $t a-C:H$  (水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン) )、水素フリーDLC ( $t a-C$  (テトラヘドラルアモルファスカーボン) )、窒素含有DLC ( $a-C:(H):N$ ) が好ましい。

[0033] DLC膜の膜厚も、特に限定されず、例えば $0.5\mu m\sim 5.0\mu m$ とすることができる。上述した通り、本発明の構成によれば、比較的膜厚の厚いDLC膜を単層で形成することもでき、例えば該DLC膜の膜厚を好ましくは $1.5\mu m$ 以上、より好ましくは $1.8\mu m$ 以上、更に好ましくは $2.0\mu m$ 以上とすることができる。この様にDLC膜の膜厚が厚い場合であっても、基材との優れた密着性を維持でき、かつDLC膜の有する耐摩耗性等の効果が存分に発揮される。勿論、DLC膜として極めて薄い膜を形成することもできる。

[0034] [基材]

基材は、特に限定されず、鉄系合金、超硬合金、チタン系合金、アルミ系合金、銅系合金、ガラス、アルミナなどのセラミックス、Si、樹脂材料等を用いることができる。前記鉄系合金としては、例えば機械構造用炭素鋼、構造用合金鋼、工具鋼、軸受鋼、ステンレス鋼などが挙げられる。

[0035] [DLC膜成形体の製造方法]

(中間層の成膜)

中間層の形成方法として、PVD法 (アークイオンプレーティング法、UBMS法等のスputtering法等)、CVD法、これらの方法を複合した方法等が挙げられる。

[0036] 例えば、スputtering法で形成する場合、ターゲットとして例えばタングステンターゲットや超硬合金ターゲットを用いればよい。具体的成膜方法として、例えば、超硬合金ターゲットをsputteringしてWC層を形成する他、上記タングステンターゲットを用い、成膜中にメタン、アセチレン、ベンゼン等の炭化水素ガスを導入して、反応性sputteringを行い、Wと



Cの比率が異なる層を形成することが挙げられる。また、タングステンターゲットと、C（カーボン）ターゲットを同時にスパッタすること等も挙げられる。尚、十分な非晶質構造を形成するための成膜条件として、炭化水素ガスを使用することや、負バイアスの電圧を100（絶対値）V以上とすること等が挙げられる。

[0037] また、中間層成膜時の全ガス圧（ガスとして、アルゴンガスのみ使用時は、アルゴンガスの圧力をいい、アルゴンガスと炭化水素ガスの混合ガスの使用時は、該混合ガスの圧力をいう。以下同じ）は、例えば0.05～5.0 Paの範囲とすることができる。より高い密着性を得るべく中間層の更なる緻密化を図るには、この全ガス圧を、1.0 Pa以下とすることが好ましく、より好ましくは0.8 Pa以下である。この様に全ガス圧を下げることにより、入射原子のエネルギーが高くなって表面拡散が起こり、密度の高い中間層が形成されると考えられる。

[0038] （DLC膜の成膜）

DLC膜の形成方法として、例えばCVD法、PVD法（UBMS法や、AIP法等）が挙げられる。

[0039] CVD法として、例えばプラズマCVD法が挙げられ、メタン、アセチレン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素ガスを導入し、この炭化水素ガスの成分を分解することによってDLC膜を成膜することが挙げられる。

[0040] また、例えばUBMS法で形成する場合には、例えばカーボンターゲットと炭化水素ガス（例えば、メタン）を用いて成膜することが挙げられる。

## 実施例

[0041] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0042] 中間層の成膜は、神戸製鋼所製アンバランスドマグネトロンスパッタ（UBM202）装置を用いて行った。詳細は次の通りである。

- [0043] 基板（基材）として、スクラッチ試験用および中間層のX線回折分析用に、表面を鏡面研磨した超硬合金（UTi20t：三菱マテリアル）と高速度鋼（SKH51）を用意し、また中間層のX線回折分析用（後述する表1のNo. 4のみ）および膜厚測定用に、Si（100）ウエハを用意した。
- [0044] 上記基材を装置内に導入し、 $1 \times 10^{-3}$  Pa以下に排気した後に、中間層の成膜を実施した。中間層の成膜には、タングステンターゲット（純度99.9%）、または超硬合金ターゲット（株式会社アライドマテリアル製 バイonderとしてCoを使用）を用いた。
- [0045] プロセスガスとして、アルゴンガスと炭化水素ガス（ $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ）を用い、C非含有層の形成時はアルゴンガスのみ、またC含有層の形成時はアルゴンガスと炭化水素ガスの混合ガスをチャンバー内に導入した。中間層成膜時の全ガス圧は、No. 1～20、および24～30では0.6 Paとし、No. 21では0.3 Pa、No. 22とNo. 23では0.2 Paとした。また成膜時の基板印加バイアスは-100V一定とした。成膜時の混合ガスにおけるアルゴンガスと炭化水素ガスの比を変化させることによって、中間層中のタングステンと炭素との比率を制御した。タングステンターゲットまたは超硬合金ターゲットへの投入電力は2.0 kWで一定とし、中間層の膜厚は成膜時間により調整した。
- [0046] また比較例として、上記タングステンターゲットの代わりに、下記表1のNo. 24～30に示す通り、クロムターゲット、チタンターゲット、ステンレス鋼ターゲット、TiAlターゲット、タンタルターゲット、モリブデンターゲット、またはニオブターゲットを用いた成膜も行った。
- [0047] 表1の中間層の構成における「X-C」（Xは、表1におけるWC、Cr、Ti、SUS、TiAl、Ta、MoまたはNb）は、DLC膜に向かうにつれてC量が増加し、X量が減少する組成傾斜構造を示す。
- [0048] 中間層の成膜では、プロセスにより若干変化するが、組成単一層の膜厚：組成傾斜層の膜厚=1：2とした。
- [0049] 次いで、DLC膜を形成した。DLC膜の成膜は2種類の方法で行った。

一つは、プラズマCVD（PCVD）による方法である。詳細には、チャンバー内に炭化水素ガスを、ガス圧が2.0Paとなるように導入し、基板ホルダーにパルスDC電源（京三製作所製）から900Vを印加し、炭化水素ガスの成分を分解することによってDLC膜を成膜した。本方法では、Arとの混合ガスを用いることや炭化水素ガス比率を変化させることで、表1に示す各DLC膜を成膜した。もう一つの方法は、UBMS手法であり、カーボンターゲットに2.0kWの電力を印加し、プロセスガスとしてCH<sub>4</sub>とArの混合ガスを用いることで表1に示す各DLC膜を成膜した。

[0050] 尚、中間層の膜厚は、あらかじめSiウエハ上の一部に修正液を塗布してから中間層を成膜し、この中間層の成膜後に該修正液を除去（即ち、修正液とその直上に形成された中間層を除去）して、中間層表面と基板表面の段差を表面粗さ計で測定して求めた。

[0051] また、DLC膜の膜厚は次の方法で求めた。即ち、中間層およびDLC膜の成膜を行って、（中間層＋DLC膜）の合計膜厚を測定し、この合計膜厚から、上記方法であらかじめ測定した中間層の膜厚を差し引いて、DLC膜の膜厚を求めた。

[0052] 上記各種条件で得られた試料（基板上に中間層のみ形成したものやDLC膜成形体）を用いて、下記の測定を行った。

[0053] [DLC膜と基板の密着性評価]

DLC膜と基板の密着性を評価するため、スクラッチ試験を行った。スクラッチ試験では、試料を移動速度10mm/分で移動させつつ、先端の曲率半径が200μmのダイヤモンド圧子で試料表面を押圧した。押圧負荷を荷重増加速度100N/分で、0Nから100Nまで増大させながら（最大荷重100N）、皮膜の剥離が開始した時点の荷重、即ち、剥離発生臨界荷重L<sub>c</sub>（Critical Load）を調べた。尚、剥離の開始は、上記装置に付属の光学顕微鏡で観察して確認した。

[0054] 上記L<sub>c</sub>の測定は、基材（基板）が超合金である試料、基材（基板）が高速鋼である試料のそれぞれについて行った。そして、基材が超合金の

場合は、該基材が硬く剥離し難いことから、剥離発生臨界荷重 $L_c$ が80N以上を合格とした。一方、基材が高速度鋼の場合は、基材が組成変形しやすく剥離しやすいため、剥離発生臨界荷重 $L_c$ が60N以上の場合を合格とした。そして本実施例では、基材が超合金の場合と高速度鋼の場合の両方が合格の場合を、密着性に優れると評価した。

[0055] [中間層のX線回折分析(XRD)]

中間層のX線回折分析は、高速度鋼上に中間層のみが形成されている試料を用いて行った。尚、表1のNo. 4では、中間層上に更にDLC膜の形成された試料(DLC膜成形体)についても測定を行った。

[0056] X線回折は、RIGAKU社製RINTを用い、 $2\theta-\theta$ 法で測定を行った。線源としてCu-K $\alpha$ 線を用い、パラメータとして管電圧:20kV、管電流:20mA、角度範囲 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ で $0.02^\circ$ 刻みでの測定を実施した。

[0057] 図1に、本発明の要件を満たす試料(表1のNo. 4)の測定例を示す。この図1から、Siウエハ上に形成したWC/WCC(WC/WC-C)層(膜厚:303nm)のデータはノイズがなく、 $38^\circ$ 付近を中心としたWC由来のブロードなピークを確認することができる。さらに、高速度鋼上に成膜されたWC/WC-C層(膜厚:303nm)のデータでは、高速度鋼由来のピークが $40^\circ$ 以上で多くみられるが、 $38^\circ$ 付近には、上記Siウエハ上に形成した試料と同様の、WC由来のブロードなピークを確認できる。即ち、高速度鋼上に形成された中間層においても、WC由来のブロードなピークの存在を確認できる。

[0058] 更に、中間層の上にDLC膜を成膜した試料では、DLCは完全に非晶質であることから、X線回折結果には反映されておらず、下地みのデータ(即ち、高速度鋼/WC/WC-C)と同様の結果が得られている。つまりこの図1では、中間層上に更にDLC膜が形成されている場合であっても、DLC膜が形成されていない場合と同様に、中間層のX線回折分析(XRD)を行えることを示している。

[0059] 表1のNo. 4以外の例についても、上記図1に示す様なX線回折結果から、 $2\theta = 35^\circ \sim 45^\circ$ のWC由来のブロードピークの有無を確認した。そして、このブロードピークがみられるものは、XRDブロードピークが「あり」とし、該ピークがみられないものは「なし」と評価した。

[0060] これらの結果を表1に示す。

[0061] [表1]

No.	中間層		DLC膜		Lc(N)		XRD ブロードピーク
	構成	膜厚(nm)	膜厚(nm)	成膜方法	超合金基板	高速度鋼基板	
1	WC/WC-C	39	2035	PCVD	55	45	なし
2	WC/WC-C	43	2031	PCVD	95	61	あり
3	WC/WC-C	216	2360	PCVD	98	69	あり
4	WC/WC-C	303	2029	PCVD	100	73	あり
5	WC/WC-C	436	1983	PCVD	100	65	あり
6	WC/WC-C	463	2144	PCVD	64	51	あり
7	WC	25	1536	PCVD	45	36	なし
8	WC	145	1896	PCVD	89	62	あり
9	WC	480	1950	PCVD	53	42	あり
10	W/WC/WC-C	34	2062	PCVD	49	39	なし
11	W/WC/WC-C	45	1888	PCVD	92	66	あり
12	W/WC/WC-C	136	2010	PCVD	100	68	あり
13	W/WC/WC-C	212	2203	PCVD	100	71	あり
14	W/WC/WC-C	358	2105	PCVD	98	70	あり
15	W/WC/WC-C	421	2305	PCVD	92	68	あり
16	W/WC/WC-C	458	2215	PCVD	60	48	あり
17	WC/WC-C	219	2125	UBMS	100	71	あり
18	W/WC/WC-C	206	2210	UBMS	100	70	あり
19	WC/WC-C	215	1036	PCVD	100	78	あり
20	W/WC/WC-C	220	863	PCVD	100	87	あり
21	WC/WC-C	162	2235	PCVD	100	81	あり
22	WC/WC-C	158	2229	PCVD	100	79	あり
23	W/WC/WC-C	189	2350	PCVD	100	80	あり
24	Cr/Cr-C	241	2015	PCVD	65	58	なし
25	Ti/Ti-C	230	1532	PCVD	54	46	なし
26	SUS/SUS-C	215	1875	PCVD	35	48	なし
27	TiAl/TiAl-C	205	1130	PCVD	36	44	なし
28	Ta/Ta-C	313	2306	PCVD	65	54	なし
29	Mo/Mo-C	308	2141	PCVD	61	51	なし
30	Nb/Nb-C	326	2081	PCVD	61	49	なし

[0062] 表1より次の様に考察することができる。

[0063] まず、中間層の膜厚が40~450nmの範囲内にあり、かつ中間層の組成が、WC/WC-C層(No. 2~5、17、19、21および22)、WC単層(No. 8)、W/WC/WC-C層(No. 11~15、18、20および23)のいずれの場合も、良好な密着性を示すと共に、XRDによるブロードなピークも確認できた。また本結果から、中間層成膜時の全ガ

ス圧が0.6 Paである上記No.の例のうち、中間層の膜厚が、好ましくは約200~300 nmの範囲内の場合には、より優れた密着性が得られることがわかった。

[0064] 尚、No. 17および18は、特にDLC膜をUBMS手法で成膜した結果である。中間層が同じであってPCVD法でDLC膜を成膜したNo. 3やNo. 13と比較すると、ほとんど同じ結果を示している。このことから、本発明に係る中間層は、DLC膜の製法によらず、良好な密着性を発揮することが分かる。

[0065] No. 19およびNo. 20は、DLC膜の膜厚が比較的薄い例である。No. 19とNo. 3（いずれも、中間層がWC/WC-Cであり、中間層の膜厚がほぼ同じ）との対比から、DLC膜の膜厚が比較的薄い場合、高い密着性を示すことを確認できる。またNo. 20の中間層は、No. 19の中間層の基板側に更にW層を形成した構成（W/WC/WC-C）であるが、この中間層を形成した場合も、No. 19と同様に高い密着性を示すことがわかる。更に、No. 20とNo. 13（いずれも、中間層がW/WC/WC-Cであり、中間層の膜厚がほぼ同じ）との対比から、DLC膜の膜厚が比較的薄い場合、高い密着性を示すことがわかる。

[0066] 中間層成膜時の全ガス圧を0.6 Paとした場合であって、DLC膜の膜厚が約2000 nm以上と厚い場合（例えばNo. 2~4、12~15、17、18）、基材が高速度鋼の場合のLcは、上限が70 N程度である。

[0067] これに対し、No. 21~23（DLC膜の膜厚はいずれも2000 nm以上）は、中間層形成時の全ガス圧を、上記例よりも低くして中間層を形成した例である。具体的には、全ガス圧を、No. 21では0.3 Pa、No. 22とNo. 23では0.2 Paとして成膜した。その結果、これらNo. 21~23は、DLC膜の膜厚が2000 nm以上と厚いにもかかわらず、基材が高速度鋼の場合のLcは、いずれも80 N前後まで向上しており、優れた密着性を示している。これは前述の通り、全ガス圧を下げることで、入射原子のエネルギーが高くなり、表面拡散が起こることによって、密度の

高い中間層が形成されたことによると考えられる。

[0068] また上記No. 23の中間層は、No. 21や22の中間層の基板側に更にW層を形成した構成(W/WC/WC-C)であるが、この中間層を形成した場合も、No. 21や22と同様に優れた密着性が得られることがわかる。

[0069] これに対し、中間層が40nmよりも薄い場合(No. 1、7および10)には、基板が超硬合金と高速度鋼のいずれの場合も密着性が低い。この理由としては次の様なことが考えられる。即ち、これらの例では、XRDでもピークが弱すぎて検出されていないことから、膜厚が薄すぎて基板の全面が中間層で均一に覆われていないか、覆われていても不完全な状態であることが想定される。

[0070] また中間層が450nmよりも厚い場合(No. 6、9および16)、超硬合金上と高速度鋼上のいずれに成膜した場合も密着性が悪くなっている。これらの例では、XRDの結果からWCに由来のブロードなピークが確認されており膜の組成は問題ない。しかしNo. 9では、WC層の膜厚が厚すぎて脆いため、スクラッチ試験で、WC層から破壊が発生してDLC膜も剥離するといった現象が生じたものと考えられる。またNo. 6および16では、中間層として組成傾斜層を形成しているが、該組成傾斜層は硬度の不安定な領域を有する場合がある。No. 6および16では、膜厚が厚いため、相対的に組成傾斜層も厚くなって上記硬度が不安定な領域が増大し、結果としてスクラッチによる塑性変形に対応できず、剥離が発生しやすくなったと考えられる。

[0071] また、No. 24～30は、中間層の構成元素が規定外の例である。これらいずれの例も、密着性が劣る結果となった。

[0072] このNo. 24～30とNo. 2～5、8、11～15および19～23(いずれもDLC膜をPCVD法で成膜)との比較から、本発明のWC系中間層は、基材およびDLC膜との界面結合性、ならびに中間層の応力の低減の効果が、WC系以外の材質の中間層よりも優れているといえる。

[0073] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年6月29日出願の日本特許出願（特願2012-146681）及び2012年11月20日出願の日本特許出願（特願2012-254164）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### **産業上の利用可能性**

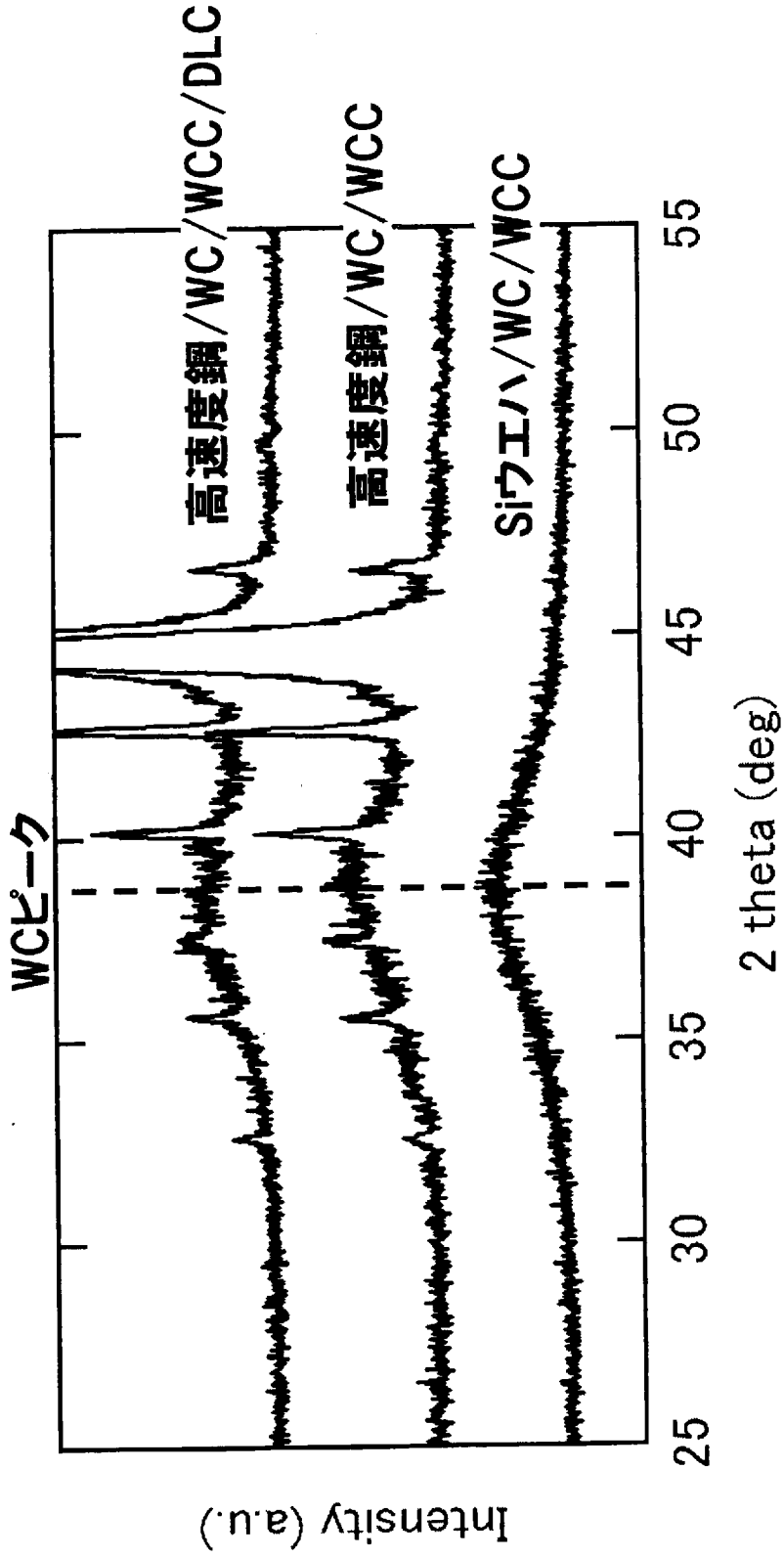
[0074] 本発明のDLC膜成形体は、摺動部材、金型、切削工具類、耐摩耗性機械部品、研磨材、磁気・光学部品等の各種部品等として有用である。



## 請求の範囲

- [請求項1]       ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜が、中間層を介して基材上に形成されたDLC膜成形体であって、
- 前記中間層は、タングステンカーバイド（WC）を主成分とし、かつ膜厚が40nm以上450nm以下であることを特徴とするDLC膜成形体。
- [請求項2]       前記中間層は、基材側からDLC膜側に向かって炭素が増加するとともにタングステンが減少する組成傾斜構造を有するものである請求項1に記載のDLC膜成形体。
- [請求項3]       前記中間層は、X線回折による構造解析において、 $2\theta = 35^\circ \sim 45^\circ$ にWCに由来するブロードなピークが観測されるものである請求項1または2に記載のDLC膜成形体。
- [請求項4]       前記DLC膜は、膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以上である請求項1または2に記載のDLC膜成形体。
- [請求項5]       前記DLC膜は、膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以上である請求項3に記載のDLC膜成形体。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2013/067833
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C23C16/27(2006.01) i, B23B27/14(2006.01) i, B23B27/20(2006.01) i, C23C14/06(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)  
 C23C16/00-16/56, C23C14/00-14/58, B23B27/14, B23B27/20, C23C14/06

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-18907 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1, 3; paragraphs [0026] to [0027], [0032], [0043] to [0049] (Family: none)	1, 2, 4 3, 5
X Y	JP 2007-70667 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims 3, 5; paragraphs [0039] to [0045], [0094], [0096] & US 2007/0054125 A1 & EP 1760172 A2 & KR 10-2007-0026251 A & CN 1927581 A	1-5 3, 5
X Y	JP 2000-119843 A (Kobe Steel, Ltd.), 25 April 2000 (25.04.2000), claims; paragraphs [0015] to [0027], [0033] (Family: none)	1-5 3, 5

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 an other 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 28 August, 2013 (28.08.13)	Date of mailing of the international search report 10 September, 2013 (10.09.13)
---	---

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-192864 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims 25, 26; paragraphs [0003], [0024], [0048], [0051], [0097] to [0102] & EP 1067211 A1 & DE 60040365 D	1, 2, 4 3, 5
X	JP 3-295552 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 December 1991 (26.12.1991), claims; examples 4 to 9 (Family: none)	1, 2, 4

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, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)i, C23C14/06(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. C23C16/00-16/56, C23C14/00-14/58, B23B27/14, B23B27/20, C23C14/06		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-18907 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.01.22, 請求項 1, 3, 【0026】 - 【0027】, 【0032】, 【0043】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 5
X Y	JP 2007-70667 A (株式会社神戸製鋼所) 2007.03.22, 請求項 3, 5, 【0039】 - 【0045】, 【0094】, 【0096】 & US 2007/0054125 A1 & EP 1760172 A2 & KR 10-2007-0026251 A & CN 1927581 A	1-5 3, 5
<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、一般的な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 28.08.2013		国際調査報告の発送日 10.09.2013
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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
		4G 9439

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
X Y	JP 2000-119843 A (株式会社神戸製鋼所) 2000.04.25, 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0027】, 【0033】 (ファミリーなし)	1-5 3,5
X Y	JP 2001-192864 A (住友電気工業株式会社) 2001.07.17, 請求項25, 26, 【0003】, 【0024】, 【0048】, 【0051】, 【0097】 - 【0102】 & EP 1067211 A1 & DE 60040365 D	1,2,4 3,5
X	JP 3-295552 A (信越化学工業株式会社) 1991.12.26, 特許請求の範囲, 実施例4-9 (ファミリーなし)	1,2,4