

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4022048号  
(P4022048)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	14/06	F
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	14/06	N
<b>B 2 3 B</b>	<b>27/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	14/34	N
<b>B 2 3 P</b>	<b>15/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 B	27/14	A
			B 2 3 P	15/28	A

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-62395 (P2001-62395)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成13年3月6日(2001.3.6)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2002-256415 (P2002-256415A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2
(43) 公開日	平成14年9月11日(2002.9.11)		6号
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)	(74) 代理人	100075409
			弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100067828
			弁理士 小谷 悦司
		(72) 発明者	小原 利光
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
			株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内
		(72) 発明者	赤理 孝一郎
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
			株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材を含んでなり、前記基材は高速度鋼、ステンレス鋼、合金工具鋼、炭素鋼、鍛鋼または鋳鋼のいずれかの鉄系材料からなると共に、前記中間層は、Crおよび/またはAlの金属からなる基材側の第1層と、Crおよび/またはAlの金属と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造であり、更に前記第2層と前記最表面層との間に、炭素からなる応力緩和層が形成されると共に、該応力緩和層は、最表面層側になるにつれて段階的または連続的に硬度が上昇する様に構成されたものであることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項2】

前記第2層は、応力緩和層の第2層側界面のピッカース硬度 $H_4$ と、第2層の応力緩和層側界面のピッカース硬度 $H_3$ との差  $H (= H_4 - H_3)$  が1000以下である請求項1に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項3】

前記応力緩和層は、最表面層のピッカース硬度 $H_2$ と、応力緩和層の最表面層側界面のピッカース硬度 $H_5$ との差  $H (H_2 - H_5)$  が1000以下である請求項1または2に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項4】

前記応力緩和層の厚み $d_1$ が、最表面層の厚み $d_2$ との比( $d_1 : d_2$ )で1 : 4 ~ 4

： 1 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項 5】

前記基材の表面部に、第 1 層を構成する金属元素が基板に拡散した拡散層が形成されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項 6】

前記基材と前記第 1 層との間に、第 1 層を構成する金属元素と基材を構成する元素が混合したミキシング層が形成されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

10

【請求項 7】

前記中間層の厚みが、多層膜全体の厚みの 5 ~ 50 % を占めるものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、前記ダイヤモンドライクカーボン膜をアンバランスド・マグネトロン・スパッタリング法によって形成することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 2 に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、前記第 2 層をスパッタ法によって形成すると共に、その金属元素と炭素の組成比を、スパッタ電力の制御によって調整することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体の製造方法。

20

【請求項 10】

請求項 1、3 または 4 に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、応力緩和層をスパッタ法によって形成すると共に、その硬度または密度を、基材に印加される直流またはパルスのバイアス電圧の制御によって調整することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 5 に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、基材に第 1 層を形成する段階で基材温度を 150 ~ 350 に制御することによって、前記基材の表面部に拡散層を形成することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体の製造方法。

30

【請求項 12】

請求項 6 に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、基材に第 1 層を形成する初期の段階で基材に 100 ~ 1000 V の直流またはパルスのバイアス電圧を印加することによって、基材と第 1 層の間にミキシング層を形成することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、精密金型、切削工具類、耐摩耗性機械部品、研磨剤、磁気・光学部品、およびプリンタヘッド等の摺動部材等において、特に耐摩耗性および表面平滑性が求められる部材の表面保護膜に適し、しかも基材としての鉄系材料に対して優れた密着性を示すダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

硬質カーボンは、一般にはダイヤモンドライクカーボン（以下、「DLC」と略称することがある）と呼ばれている硬質の物質である。硬質カーボンはその他にも、硬質非晶質炭

50

素、無定型炭素、硬質無定型炭素、i - カーボン、ダイヤモンド状炭素等、様々な呼称が与えられているが、これらの用語には明確に区別されている訳ではない。

【0003】

この様に様々な用語が用いられるDLCの本質は、構造的にはダイヤモンドとグラファイトが混ざり合った両者の中間の構造を有するものであり、ダイヤモンドと同様に、硬度が高く、耐摩耗性、固体潤滑性、熱伝導性、化学的安定性に優れていることから、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。

【0004】

こうしたDLC膜を形成する方法としては、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理的蒸着法(PVD法)、および化学的蒸着法(CVD法)等が採用されているが、通常DLC膜は膜形成時に極めて大きな内部応力が発生し、また高い硬度とヤング率を持つ反面、変形能が極めて小さいことから、基材との密着性が弱く、剥離し易いという欠点をもっている。

【0005】

基材との密着性を改善する技術として、これまでも様々な提案されているが、こうした技術を大別すると、(1)膜応力を制御する方法、(2)基材と炭素膜との間に中間層を設ける方法、の2つが挙げられる。しかしながら、これらの技術では、以下に示す問題があり、改善されることが望まれているのが実状である。まず上記(1)の方法では、基本的に基材と炭素膜との異種界面における密着性の不安定性は解決されていない。また上記(2)の方法においては、基本的には基材とDLC膜を、組織および機械的特性において両者の中間的な特性を持つ層をもって糊付け層として結合するという観点から、その中間層として硬質の脆性材料を含むものを採用するものであるが、前記CVD法やPVD法によって作製したDLC膜における巨大な内部応力によって、特に数 $\mu\text{m}$ におよぶ厚膜を形成した場合や、ダイヤモンド成分の多い硬度40GPaを超える様な硬い膜を形成した場合には、密着性不良の問題は顕著である。

【0006】

本発明者らも、DLC膜の基材との密着性を改善するという観点から、かねてより検討しており、その研究の一環として、特開2000-119843号の様な技術を提案している。この技術では、DLC膜を最表面層とし、基材と最表面層の間の中間層として、W, Ta, MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属層からなる基材側の第1層と、W, Ta, MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造としたDLC硬質多層膜成形体である。そして、こうした膜構造を有するDLC硬質多層膜成形体では、WC-Co等の超硬合金製基材に対するDLC膜の良好な密着性が達成されたのである。しかしながら、この技術においても解決すべき若干の問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記技術は、基本的にWC-Co等の超硬合金を基材として使用する場合を想定したものであり、上記WC-Co系超硬合金およびSiやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の絶縁材を基材として用いた場合には、上記中間層は基材との良好な密着性を確保できたのであるが、高速度鋼のような鉄系材料を基材として用いた場合には、上記中間層と基材との相性が必ずしも良好であるとは限らず、中間層と基材との間で密着性が悪くなり、DLC膜の剥離が生じやすいという問題があった。

【0008】

また、鉄系材料を基材としてその表面に上記の様な多層膜を形成するに際して、最表面層のDLC膜の内部応力が大きいので、中間層とDLC膜との密着性が悪くなり、特に高硬度で膜厚が3 $\mu\text{m}$ を超える様な厚いDLC膜では十分な密着性を確保することが困難であった。

【0009】

10

20

30

40

50

更に、鉄系材料は広範囲で使用されており、超硬合金と比べて安価で靱性に優れているという有用性があり、こうした鉄系材料にDLC膜を密着性良く被覆する技術の確立が望まれているのが実状である。

#### 【0010】

本発明は上記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、鉄系材料を基材として用い、この基材に対して比較的厚く形成しても優れた密着性を発揮することのできるDLC膜を最表面層として形成した硬質多層膜形成体、およびその様な硬質多層膜形成体を形成する為の有用な方法を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成することのできた本発明に係るDLC硬質多層膜形成体とは、ダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材を含んでなり、前記基材は高速度鋼、ステンレス鋼、合金工具鋼、炭素鋼、鍛鋼または鋳鋼のいずれかの鉄系材料からなると共に、前記中間層は、Crおよび/またはAlの金属からなる基材側の第1層と、Crおよび/またはAlの金属と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造であり、更に前記第2層と前記最表面層との間に、炭素からなる応力緩和層が形成されると共に、該応力緩和層は、最表面層側になるにつれて段階的または連続的に硬度が上昇する様に構成されたものである点に要旨を有するものである。

#### 【0014】

本発明のDLC硬質多層膜形成体においては、(1)前記第2層は、応力緩和層の第2層側界面のビッカース硬度 $H_4$ と、第2層応力緩和層側界面のビッカース硬度 $H_3$ との差 $H(=H_4 - H_3)$ が1000以下であること、(2)前記応力緩和層は、最表面層のビッカース硬度 $H_2$ と、応力緩和層の最表面層側界面のビッカース硬度 $H_5$ との差 $H(=H_2 - H_5)$ が1000以下であること、(3)前記応力緩和層の厚み $d_1$ が、最表面層の厚み $d_2$ との比( $d_1 : d_2$ )で1 : 4 ~ 4 : 1である、等の要件を満足することが好ましい。

#### 【0015】

いずれの構成を採用するにしても、基材との密着性を更に高めるという観点から、(a)前記基材の表面部に、第1層を構成する金属元素が基材に拡散した拡散層が形成されたものであることや、(b)前記基材と前記第1層との間に、第1層を構成する金属元素と基材を構成する元素が混合したミキシング層が形成されたものであることが好ましい。また、前記中間層の厚み(第1層+第2層の厚み)は、多層膜成形体全体の厚みの5~50%を占めるものであることが好ましい。

#### 【0016】

一方、本発明のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、前記ダイヤモンドライクカーボン膜はアンバランスド・マグネトロン・スパッタリング法(以下、「UBMスパッタリング法」と略称することがある)によって形成することが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明の本発明のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、前記第2層における金属元素と炭素の組成比(即ち、第2層における硬度分布)を調整するに際しては、スパッタ法によって第2層を形成すると共に、スパッタ電力を制御する様にすれば良い。

#### 【0018】

更に、応力緩和層を形成したダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、応力緩和層の硬度や密度を調整するに際しては、応力緩和層をスパッタ法によって形成すると共に、基材に印加される直流またはパルスのバイアス電圧の制御によって調整する様にすれば良い。

#### 【0019】

基材の表面部に拡散層を形成したダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造す

10

20

30

40

50

るに当たっては、基材に第1層を形成する段階で基材温度を150～350 に制御することによって、基材と第1層の間に拡散層を形成する様にすれば良い。

【0020】

また、基材と第1層の間にミキシング層を形成したダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、基材に第1層を形成する初期の段階で基材に100～1000Vの直流またはパルスのバイアス電圧を印加することによって、基材と第1層の間にミキシング層を形成する様にすれば良い。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、基材として鉄系材料を用いた場合に、この基材とのDLC膜との間の良好な密着性を確保する為の中間層の構造について、様々な角度から検討した。その結果、前記中間層の構造として、Crおよび/またはAlの金属または合金からなる基材側の第1層と、Crおよび/またはAlの金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造とすれば上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

10

【0022】

本発明のDLC硬質多層膜形成体における、基材とDLC膜の密着性はその間に介在させた中間層によって保証されることになる。この中間層において、基材側の層を構成するCrおよび/またはAlの金属からなる層(第1層)は、基材となる鉄系材料と相性が良く、この鉄系材料に対しても良好な密着性を発揮するものとなる。そして、こうした基材側の層(前記第1層)を介在させることによって、基材と中間層(第1層)と密着性を確保することができる。

20

【0023】

そして、中間層における最表面層側の層(前記第2層)として、脆弱な炭化物層を形成させずに、Crおよび/またはAlの金属と炭素との非晶質層とする。ここで、非晶質層とは、透過型電子顕微鏡で結晶相を確認できないものを言う。この様に、中間第2層を微細な析出物層を内部に含まない層とすることによって、中間層自体に脆弱な部分がなくなり、内部での剥離や破壊を防ぐことができる。また基材側の第1層に対しても、格子のミスマッチ等に伴う応力の発生が緩和され、同種の金属元素を用いることによって、密着性が確保できる。更に最表面層を形成するDLC膜においても非晶質膜であるので、上記の様な金属元素と炭素の混合層からなる非晶質層との密着性も良くなる。

30

【0024】

但し、前記中間第1層を構成する金属元素と第2層に含まれる金属元素は、必ずしも同一である必要はなく、一方の層に含まれる金属元素と他方の層に含まれる金属元素を異なるものとしても上記効果が発揮されるものであるが(例えば、Cr層とAl/C層)、好ましくは両者の金属元素を同一にするか(例えば、Cr層とCr/C層)、少なくとも一方の層に含まれる元素を他方の層で含むように(例えば、Cr/Al層とCr/C層)するのが良い。

【0025】

上記第2層においては、前記第1層側(基材側)からDLC膜側(表面層側)に向けて、金属が段階的または連続的に減少する(即ち、炭素濃度を0%から100%に増加)様な傾斜組成とすることが好ましい。こうした膜構成を採用することによって、多層膜の機械的特性を基材側からDLC側に段階的または連続的に変化させることができ、これによってサーマルショック等による局所的な応力集中による剥離を防止することができる。但し、金属濃度(即ち、炭素濃度)が一定であっても、非晶質であれば本発明の目的が達成される。

40

【0026】

また、第2層における最表面層側界面のビッカース硬度 $H_1$ は、最表面層のビッカース硬度 $H_2$ との差  $H (= |H_2 - H_1|)$  が1000以下である様に調整するのが良い。こうした硬度範囲を制御することによって、第2層と他の層との界面での硬度差を小さくするこ

50

とができ、一層剥離しにくくなるという効果が発揮される。但し、ビッカース硬度  $H_1$  と  $H_2$  の関係は、どちらが大きい値となっても良く、要するに、隣接する層間の硬度差  $H$  が 1000 以下となる様にすればよい（後記応力緩和層と他の層の関係においても同様である）。

#### 【0027】

本発明の DLC 硬質多層膜形成体においては、前記第 2 層と最表面層との間に、炭素からなる応力緩和層を形成することも有効であり、この応力緩和層は、前記第 2 層側の界面では第 2 層に近い硬度を有し、最表面層側になるにつれて段階的または連続的に硬度が上昇し、最表面層近傍ではダイヤモンドライクカーボン膜に近い硬度を有する様に構成されたものであることが好ましい。また、応力緩和層における最表面側界面のビッカース硬度  $H_5$  は、最表面層のビッカース硬度  $H_2$  との差  $H (= |H_2 - H_5|)$  が 1000 以下である様に調整するのが良い

10

こうした応力緩和層を形成した場合においても、第 2 層における第 1 層側界面のビッカース硬度  $H_3$  は、応力緩和層の第 2 層側界面のビッカース硬度  $H_4$  との差  $H (H_4 - H_3)$  が 1000 以下である様に調整するのが良い。また前記応力緩和層の厚み  $d_1$  が、最表面層の厚み  $d_2$  との比 ( $d_1 : d_2$ ) で 1 : 4 ~ 4 : 1 である様に制御することが好ましい。

#### 【0028】

上記の様に応力緩和層の硬度を制御することによって、隣接する他の層との硬度差を極力小さくでき、層界面に集中する応力を小さくできて、密着性を更に向上できる。尚、応力緩和層を構成する炭素は、非結質の形態（硬度以外は DLC 膜と同様）となっており、こうした形態の炭素を最表面層と中間第 2 層の間に介在させることによって、応力緩和層をしての機能の効果的に発揮するものとなる。

20

#### 【0029】

本発明の DLC 硬質多層膜形成体においては、いずれの構成を採用するにしても、基材との密着性を更に高めるという観点から、(a) 前記基材の表面部に、第 1 層を構成する金属元素が基材に拡散した拡散層を形成することや、(b) 前記基材と前記第 1 層との間に、第 1 層を構成する金属元素と基材を構成する元素が混合したミキシング層を形成することが好ましい。また、前記中間層の厚み（第 1 層と第 2 層の合計厚み）は、多層膜全体の厚みの 5 ~ 50 % を占めるものであることが好ましく、こうした膜比率とすることによって、DLC 多層膜表面の膜質を壊すことなく、高い密着性を得ることができる。

30

#### 【0030】

本発明において、上記中間層や DLC 膜は、前記 UBM スパッタリング法によって形成されるものであることが好ましい。この UBM スパッタリング法の原理を、図面を用いて説明する。まず通常のスパッタリング法におけるカソード構造は、図 1 に示す様に、例えばフェライト磁石（または Sm 系希土類磁石若しくは Nd 希土類磁石）を、丸形ターゲット中心部と周辺部で同じ磁気特性を有する磁石が配置されて、ターゲット材近傍に磁力線の閉ループが形成されると共に、基板にバイアス電圧を印加することによって、ターゲット材を構成する物質が基板上に形成されるものである。これに対して、UBM スパッタリング法におけるカソード構造では、図 2 に示す様に、丸形ターゲット中心部と周辺部で異なる磁気特性を有する磁石が配置され、プラズマを形成しつつより強力な磁石により発生する磁力線の一部が基板近傍まで達する様にしたものである。

40

#### 【0031】

こうしたことから、UBM スパッタリング法では、この磁力線に沿ってスパッタリング時に発生したプラズマ（例えば、Ar プラズマ）が基板付近まで拡散する効果が得られる。この様な UBM スパッタリング法によれば、前記の様に基板付近まで達する磁力線に沿って Ar イオンおよび電子が、通常にスパッタリングに比べてより多く基板に到達するイオンアシスト効果によって、緻密で高硬度な DLC 膜を形成することが可能となる。またこうした UBM スパッタリング法によれば、中間層においては、炭化物形成能の高い Cr や Al についても炭化物を形成することなく、均一な非晶質層を形成することができる。

#### 【0032】

50

また、本発明の本発明のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たり、前記第2層における金属と炭素の組成比（即ち、第2層における硬度分布）を調整する際には、スパッタ法（好ましくは上記UBM法）によって第2層を形成すると共に、スパッタ電力を制御する様にすれば良い。

#### 【0033】

図3は、UBM法でスパッタ電力を制御して金属（Cr）と炭素の組成比を調整しつつ第2層を形成したときの多層膜のAES（オージェ電子分光法）深さ方向分析の一例を示すグラフである。尚、このとき用いた基材は高速度鋼（HSS）であり、この基材表面にCr金属層（第1層）を形成し、その上に第2層を形成し、更にDLC膜を形成したものである。尚、図3において、少量の酸素が含有している様に見えるが、これはAES分析の際には真空容器内でスパッタリングで膜を削りながら分析するので、その分析時に酸化したためであり、分析誤差と考えられるものである。

10

#### 【0034】

この結果から明らかな様に、最表面層にDLC膜が形成されると共に、このDLC膜側で該DLC膜の組成に連続した組成を有する第2層が、第1層になるにつれてその組成が第1層の組成に近くなる様に傾斜したものとなっていることが分かる。このようにして、前記第2層における金属と炭素の組成比（即ち、第2層における硬度分布）を調整することができる。

#### 【0035】

応力緩和層を形成したダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、応力緩和層の硬度を連続的または段階的に変化させる際には、基材に印加される直流またはパルスのバイアス電圧の制御によって調整する様にすれば良い。

20

#### 【0036】

基材と第1層の間に拡散層を形成したダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、基材に第1層を形成する段階で基材温度を150～350、好ましくは250～350に制御し、第1層を構成する金属が基板へ拡散することを促進するようにすれば良い。

#### 【0037】

また、基材と第1層の間にミキシング層を形成したDLC硬質多層膜成形体を製造するに当たっては、基材に第1層を形成する初期の段階で基材に100～1000Vの直流またはパルスの高いバイアス電圧を印加することによって、基材と第1層の間にミキシング層を形成する様にすれば良い。こうしたミキシング層の形成では、プラズマCVD法やアークプラズマ蒸着法等の金属イオンを生成する方式を採用すれば、基材に金属イオンをくさび状に打ち込み、合わせて表面を活性化することができるという効果が得られる。但し、スパッタ法のように金属を殆どイオン化しない方式を採用した場合であっても、導入された希ガスのイオン等で金属を基材に押し込み、基材表面を活性化でき、基材と第1層の密着性を向上することができる。

30

#### 【0038】

尚、本発明で基材として用いる鉄系材料の種類については、高速度鋼、ステンレス鋼、合金工具鋼、炭素鋼、鍛鋼または鋳鋼のいずれかを使用することができ、これらの基材表面に密着性良く、DLC膜を形成することができる。

40

#### 【0039】

次に実施例を挙げて本発明の構成および作用効果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含まれるものである。

#### 【0040】

##### 【実施例】

下記表1に示す膜構造の各種硬質多層膜形成体を、下記の手順で作製した。基材としては、鏡面（Ra = 0.02 μm程度）の12cm角、厚さ5mmのHSSを用い、これをア

50

ルカリ槽と純水槽にて超音波洗浄した後乾燥した。こうした処理を施した基板を、UBMスパッタ装置（「UBMS504」：神戸製鋼所製）内に取り付けた後、 $2 \times 10^{-5}$  Torr ( $2.6 \times 10^{-3}$  Pa)まで真空引きし、ヒータにてベーキング、その後にArプラズマにて基板表面をエッチングした。成膜法は、前記のようにArプラズマによるDCのUBMスパッタ法にて行ない、基板にはDCバイアス電圧を印加している。

#### 【0041】

第1層形成段階では、実施例3、7のみはその前段階よりヒータにて加熱を行ない、成膜開始時の基材温度を300に制御して、第1層と基材間に拡散層を形成した。その他の実施例（2、4、6、8～10）および参考例1～3のものについては、基材温度を200に制御した。また、実施例4、8のものについては、初期段階のみをDCバイアス電圧を300Vに制御し、第1層と基材間にミキシング層を形成した。

10

#### 【0042】

第2層の形成では、金属と炭素のターゲットのスパッタ電力を調整し、金属と炭素の組成比を傾斜（この場合には10段階）させた。第2層形成時の基材バイアスは、参考例3を除いて一定とし、参考例3のみDLC層側界面の硬度を上げるために、第2層形成中にバイアス電圧を段階的に上昇させた。また、応力緩和層の成形では、炭素ターゲットのみを一定電力でスパッタし、DCバイアスを制御して層内の硬さを調整した。更に、DLC膜（最表面層）の形成では、スパッタ電力（4KW）および基材バイアス電圧共に一定とした。

#### 【0043】

得られた各種硬質多層膜形成体について、スクラッチ試験とロックウェル圧痕試験（HRC試験）によって密着性（密着強度および剥離の有無）について評価した。このときスクラッチ試験では、試料を移動ステージに固定し、ダイヤモンド圧子を用いて試料表面に負荷速度100N/minで負荷をかけながら、ステージを10mm/minで移動させ、スクラッチ痕を顕微鏡で観察し、膜の剥離発生荷重を測定した。また、HRC試験では、ロックウェル硬度試験機にて試料にダイヤモンド圧子を150kgの荷重で打ち込み、その圧痕周囲の剥離状況を観察した。硬度測定は、各層の界面成膜条件と同じ条件にて、別に3μm成膜した試料を用意し、マイクロピッカー（10g）にて評価した。

20

#### 【0044】

これらの評価結果を、一括して下記表1に示す。尚、表1には、中間層を形成せずDLC膜を基材表面に直接形成した成形体（比較例1、2）についても同時に示した。

30

#### 【0045】

#### 【表1】



	成膜方法	DLC多層膜各層構造				DLC層成膜時 基板バイアス条件	密着強度 (N)	HRC試験	備考
		中間第1層	中間第2層	応力緩和層	DLC層				
比較例1	UBM	なし	なし	なし	0.7 μm	200V	5	剥離有り	時間が経過すると剥離
比較例2	UBM	なし	なし	なし	0.7 μm	100V	5	剥離有り	時間が経過すると剥離
参考例1	UBM	Cr:0.1 μm	Cr/C:0.2 μm	なし	0.7 μm	200V	40	ひび割れ有り	—
実施例2	UBM	Cr:0.1 μm	Cr/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	200V	50	剥離無し	—
実施例3	UBM	Cr:0.1 μm 基材温度300°C 拡散層形成	Cr/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	200V	54	剥離無し	—
実施例4	UBM	Cr:0.1 μm DC300V ミキシング層形成	Cr/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	200V	56	剥離無し	—
参考例2	UBM	Cr:0.1 μm	Cr/C:0.2 μm DLC層側界面硬度 Hv1500	なし	0.7 μm 硬度Hv2800	100V	42	剥離無し	—
実施例6	UBM	Cr:0.1 μm	Cr/C:0.2 μm 応力緩和層側硬度 Hv2700	C:0.2 μm Cr/C中間層側界面硬度Hv1600 DLC層側界面硬度Hv2700	0.7 μm	100V	60	剥離無し	—
実施例7	UBM	Cr:0.1 μm 基材温度300°C 拡散層形成	Cr/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	100V	58	剥離無し	—
実施例8	UBM	Cr:0.1 μm DC300V ミキシング層形成	Cr/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	100V	57	剥離無し	—
実施例9	UBM	Cr:0.2 μm	Cr/C:0.4 μm	C:0.5 μm	2.0 μm	100V	50	剥離無し	—
実施例10	UBM	Al:0.1 μm	Al/C:0.2 μm	C:0.2 μm	0.7 μm	100V	48	剥離無し	—
参考例3	UBM	Cr:0.1 μm	Cr/C:0.2 μm DLC層側界面硬度 Hv2700	なし	0.7 μm 硬度Hv2800	100V	55	剥離無し	—

この結果から、次のように考察できる。まず基材にDLC膜を直接形成した比較例1、2のものでは、DLC膜の基材に対する密着力が低く、HRC試験初期段階で剥離していた。また、時間の経過と共に、基材から膜が剥離することが確認された。

【0047】

これに対して本発明の実施例のものでは、スクラッチ試験にて安定して40N以上の密着強度が得られていることが分かる。また応力緩和層(実施例2~4、6~10)、拡散層(実施例3、7)およびミキシング層(実施例4、8)を形成したものでは、スクラッチ試験にて50N以上の密着強度が発揮されていることが分かる。

【0048】

ところで、上記実施例におけるDLC膜の形成条件では、表1の結果から明らかなように、本発明の実施例のものでは、DLC膜が高硬度であっても高い密着性を実現できていることが分かる。また、実施例9より、多層膜全体の膜厚を3 $\mu$ m程度まで厚くしても高い密着性が維持できている。実施例6と参考例2、3を比較すると、各層間の硬度差を小さくすることで、内部応力の界面への集中を避けることができ、より密着性を向上できる。

10

【0049】

尚、実施例10のものは、中間層(第1層および第2層)を構成する金属元素としてAlを使用したものであるが、この場合においてもCrを使用した場合と同様に高い密着性が発揮されていることが分かる。

【0050】

20

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、鉄系材料を基材として用いた場合に、この基材に対して比較的厚く形成しても優れた密着性を発揮することのできるDLC膜を最表面層として形成した硬質多層膜形成体の実現できた。またこの硬質多層膜形成体は、耐摩耗性および表面平滑性が要求される精密金型、耐摩耗性機械部品、磁気・光学部品およびプリンターヘッド等の摺動部品の素材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

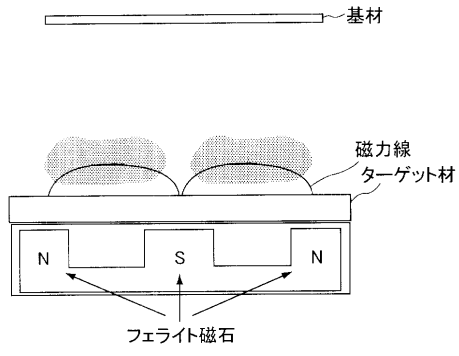
【図1】通常のスputtering法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

【図2】UBMスputtering法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

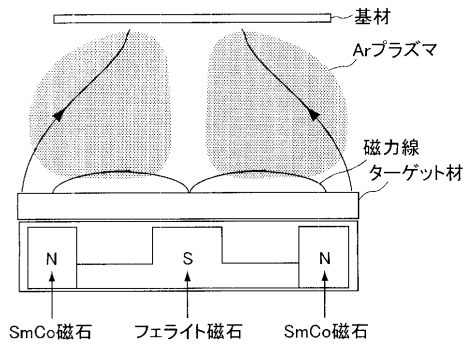
【図3】UBM法でスputter電力を制御して金属(Cr)と炭素の組成比を調整しつつ第2層を形成したときのDLC多層膜のAES深さ方向分析の一例を示すグラフである。

30

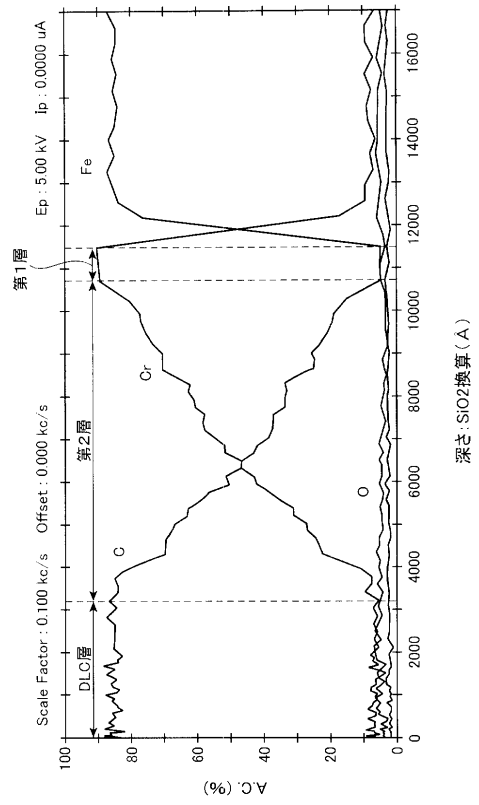
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 岩村 栄治

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2000-256850(JP,A)

特開平02-159366(JP,A)

特開平11-006053(JP,A)

特開2000-119843(JP,A)

特開2001-316800(JP,A)

特開平07-268607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00~14/58

C23C 16/00~16/56