

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年9月10日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/076710 A1

- |  |                         |  |
|--|-------------------------|--|
| (51) 国際特許分類:   | C23C 14/06              | (72) 発明者; および  |
| (21) 国際出願番号:   | PCT/JP2003/002110       | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 織田 一彦 (ODA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 内海 慶春 (UTSUMI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 大原 久典 (OHARA, Hisanori) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). |
| (22) 国際出願日:  | 2003年2月26日 (26.02.2003) | (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).   |
| (25) 国際出願の言語:  | 日本語                     | (81) 指定国 (国内): CN, US.   |
| (26) 国際公開の言語:  | 日本語                     |  |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). |                         |  |

[続葉有]

(54) Title: AMORPHOUS CARBON FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND AMORPHOUS CARBON FILM-COATED MATERIAL

(54) 発明の名称: 非晶質炭素膜、その製造方法および非晶質炭素膜被覆部材

(57) Abstract: It is intended to provide an amorphous carbon film having a high adhesiveness, a high rub-fastness and a high durability. An amorphous carbon film having a density of 2.8 to 3.3 g/cm<sup>3</sup> which preferably has a spin density of 1x10<sup>18</sup> to 1x10<sup>21</sup> spins/cm<sup>3</sup>, a carbon concentration of 99.5% by atom or more, a hydrogen concentration of 0.5% by atom or less, a rare gas element concentration of 0.5% by atom or less and a Knoop hardness of from 3000 to 7000. The adhesiveness of the above film is improved by forming a mixture layer, which is made up of a host material together with one or more members selected from among B, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W and has a thickness of from 0.5 nm to 10 nm, and providing an amorphous carbon film on the mixture layer or on a metallic intermediate layer formed on the mixture layer. This amorphous carbon film is synthesized starting with solid carbon by the sputtering method, the cathode arc ion plating method or the laser abrasion method.

(57) 要約:

高密着で、耐摩耗性、耐久性が優れた非晶質炭素膜を提供する。

密度が 2.8~3.3g/cm<sup>3</sup> である非晶質炭素膜であって、当該膜はスピン密度が 1 × 10<sup>18</sup>~1 × 10<sup>21</sup>spins/cm<sup>3</sup>、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 3000~7000 であることが好ましい。母材と B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の中から選ばれた 1 種以上の物質とからなる厚さ 0.5nm 以上、10nm 以下の混合層を形成し、その混合層または混合層上に形成される金属中間層上に非晶質炭素膜を設けることで密着性を向上させた。この非晶質炭素膜はスパッタ法、カソードアークイオンプレATING法、レーザーアブレーション法で固体炭素を原料として合成される。

WO 2004/076710 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

## 非晶質炭素膜、その製造方法および非晶質炭素膜被覆部材

## 技術分野

- 5 本発明は、高硬度の非晶質炭素膜に関するもので、工具、金型、機械部品、電気・電子部品、光学部品等の被覆に適用される。

## 背景技術

- 10 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摩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、非晶質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。

- 15 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°C 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なわれる。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質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。

- 20 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、 $1333\text{cm}^{-1}$  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、ヌープ硬度が 9000 以上、密度は  $3.51\text{g/cm}^3$  以上である。

- 25 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°C 以下の低温で、後者は 1000°C 以上の高温で合成される。

グラファイトの結晶構造は、六方晶系の結晶質である。ヌープ硬度は 200 以下とわけて軟質で、密度は約  $2.25\text{g/cm}^3$  である。

非晶質炭素膜は、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ている。

その製法は、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°C 以下と低いことが共通する。一般には 200°C 程度かそれ以下で合成されることが多い。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。

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。

組成は、一般には水素を 10~50at% 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 20~30at% 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を数~10at% 程度まで低下させたものも提案されており、特開平 3-158455 号公報や特開平 9-128708 号公報には水素含有量を数 at% 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。

その物性に関しては、ヌープ硬度は一般に 1000~2000、密度は  $1.5\sim 2.5\text{g/cm}^3$  と広い範囲を有する。例えば、特開平 9-128708 号公報には、密度  $1.5\sim 2.2\text{g/cm}^3$  のものが示されている。

一方近年、工具、金型、機械部品などには、各種の表面処理が適用されている。皮膜の密着性を得るため、種々の方法が適用されており、基材と皮膜とのそれぞれに対し親和性が高い中間層を導入することで密着性を向上させる方法等が典型的な手法である。しかし、皮膜が前述の非晶質炭素膜の場合は特に密着性が得難

く、以下のような手法が提案されている。

例えば、特許第 1444896 号には、蒸着炭素と基材との間に、周期律表第 4a、5a、6a 族金属などの炭化物、窒化物、酸化物、硼加物などを中間層として用いる例が挙げられている。

- 5      また、特許第 1940883 号は、カーボン硬質膜と金属母材との間に、Cr、Ti を主体とする下層と、Si または Ge を主体とする上層の 2 層からなる中間層を適用している。中間層をさらに積層化して、下層の第 1 中間層は基材との親和性を、上層の第 2 中間層は炭素膜との親和性を重視した構造となっている。

- 10      特許第 2628595 号には、Co、Cr、Ni 等の金属または合金を中間層としてダイヤモンド状カーボンを被覆する例が示されており、中間層の膜厚は 10nm~100  $\mu$ m という広い範囲が推奨されている。

特開平 8-232067 では、硬質炭素より靱性が大きい中間層を 1 層以上設ける方法を提案している。

- 15      また、特開平 11-49506 では、基体をなす金属の炭化物を含む中間層を介して硬質炭素膜を被覆する方法を提示している。基体をなす成分を中間層に含ませることにより基体との親和性を上げ、同時にその中間層を炭化物とすることで炭素膜との親和性を持たせるものである。

- 20      このほか、特開 2000-87218 では、非晶質炭素膜と基材の界面に基材構成元素と非晶質炭素膜構成元素とからなる厚さ 10~500 Å の混合層、あるいは、基材表面に厚さ 10~1000 Å の中間層を形成し、その中間層と非晶質炭素膜との間に中間層構成元素と非晶質炭素膜構成元素とからなる厚さ 10~500 Å の混合層を持たせる構造を提案している。

- 25      非晶質炭素膜を工具、金型、機械部品に適用するにあたり、以下の点が問題となっている。即ち、硬度が十分に高くないこと、耐熱性が低いこと、密着性が低いことなどである。

非晶質炭素膜の一般的なヌープ硬度は、前述のように約 1000~2000 である。ダイヤモンドのヌープ硬度約 9000 以上に対し、約 1/10 から 1/5 である。特に耐磨耗性を要求する場合には、更なる高硬度の材料が望まれている。特許などでは硬度 2000 以上を開示しているものもあるが、実際に硬度が 2000 以上で実

用化されているものは少ないようである。これは後述の密着性の問題が解決できていないためと考えられる。非晶質炭素膜の大気中での耐熱性は、一般に 350℃ から 450℃ の範囲である。これより高い温度にさらされると、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  
5 工具や金型、機械部品などには適用できないという問題がある。

最大の課題である密着性に関しては、前述のようにさまざまな方法が適用されているが、それでも非晶質炭素膜の十分な密着性は得られていない。原因は下記の様なものと考えられる。

まず、炭化物中間層を用いる場合、炭素濃度が安定しにくい問題がある。わず  
10 かに合成条件がずれると、基板や下層に対する密着性が悪くなる。上層である非晶質炭素膜との界面の状態も不安定になりやすい。非常に厳密な制御を行いながら成膜を行なう必要がある。

窒化物や酸化物、硼化物は、元来非晶質炭素膜との親和性がそれほど良くない。したがって上層に他の中間層をさらに設ける必要があり、積層数、界面が増えて  
15 不安定性が増す。

Si や Ge は非晶質炭素膜に対し比較的安定した密着性を生じさせる中間層材料であるが、その脆さゆえ、高負荷用途には適用が困難である。また、多くの金属基板との親和性が得にくい問題も有る。

また、非晶質炭素膜は極めて応力が高い材料である。そこで、中間層に応力を  
20 緩和させる機能を合せ持たせるべく金属などの靱性が高い材料を中間層として導入し応力緩和層とする方法があるが、その中間層の部分で疲労を蓄積し経時剥離につながりやすい。Co、Cr、Ni、Mo の金属中間層を適用する場合は当てはまる。

基材と非晶質炭素膜、あるいは中間層と非晶質炭素膜との間に混合層を設ける  
25 方法は、非晶質炭素膜構成元素を高エネルギーで照射するために、混合層が形成されると同時に照射表面の温度が上がり混合層における炭素がグラファイト化する問題がある。グラファイト化した炭素成分は密着性を著しく損なう。

さらに、非晶質炭素膜は比較的低温で被覆処理されるため、一般的に親和性が高いといわれる組み合わせを適用するだけでは界面での十分な結合が得られない。基体材料を含む中間層を適用する場合も、処理温度が低いと密着性は確保するこ

とが難しい。

以上の課題に対し、非晶質炭素膜にかえてダイヤモンド膜を適用するという考え方があ  
る。硬さはヌープ硬度で 9000 以上、耐熱性も非晶質炭素より優れる。成膜温度が 700°C  
以上と高いため、中間層材料を適切に選べば原理的に密着性も得やすい。しかし、成膜  
温度が高いことは、適用できる部材の材料が限定される問題がある。具体的にはセラミ  
ックスや超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は適用できな  
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  
研磨が必要不可欠になる。

10

#### 発明の開示

本発明は、このような非晶質炭素膜の硬さ、耐熱性、密着性を大幅に改善することを目的とする。

なお、本発明における非晶質炭素膜は、いわゆるダイヤモンドとは異なる材料である。ダイヤモンドは結晶質であり、硬さはビッカース硬度で約 9000 以上である。電子線回折や X 線回折では、ダイヤモンドからはダイヤモンド構造を反映した回折像が得られるが、本非晶質炭素膜からは非晶質を反映したハローパターンとなる。ラマン分光分析では、ダイヤモンドでは  $1333\text{cm}^{-1}$  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が、非晶質炭素膜では、 $1350\text{cm}^{-1}$  付近と  $1550\text{cm}^{-1}$  付近に数十～200  $\text{cm}^{-1}$  の広いピーク構造を示す。屈折率は、ダイヤモンドは 2.4 程度であるが、非晶質炭素膜は 1.7～2.3 の間の値をとる。合成温度も、ダイヤモンドは 700°C 以上一般には 800°C から 1000°C 以上であるが、非晶質炭素膜は 450°C 以下、一般には 200°C 以下である。ダイヤモンドの合成には 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して合成を行う。多量の原子状水素を発生させ合成される膜中の非晶質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。本非晶質炭素膜の合成には、雰囲気中に水素ガスは導入しないのが一般的である。本発明における非晶質炭素膜は固体炭素を原料としても得られるが、ダイヤモンドは固体炭素から得られない。

この様に、ダイヤモンドと非晶質炭素とは、合成方法も構造も大きく異なる。

このため、ダイヤモンド膜に適用される高性能化、高密度化の手法は、非晶質炭素膜に適用しても同じ効果を出すことは一般的に不可能である。

本発明者らは、上記問題を解決するために以下の発明を提唱する。

- (1) 密度が  $2.8\text{g/cm}^3$  以上  $3.3\text{g/cm}^3$  以下であることを特徴とする非晶質炭素膜。
- 5 (2) スピン密度が  $1 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$  以上  $1 \times 10^{21}\text{spins/cm}^3$  以下であることを特徴とする上記 (1) の非晶質炭素膜。
- (3) 炭素濃度が  $99.5\text{at}\%$  以上、水素濃度が  $0.5\text{at}\%$  以下、希ガス元素濃度が  $0.5\text{at}\%$  以下であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の非晶質炭素膜。
- (4) 実質的に炭素元素のみから形成されていることを特徴とする上記 (1) から
- 10 (5) ヌープ硬度が  $3000$  以上  $7000$  以下であることを特徴とする上記 (1) から (4) のいずれかに記載の非晶質炭素膜。
- (6) 母材表面に、母材と、B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の中から選ばれた 1 種以上の物質とからなる、厚さ  $0.5\text{nm}$  以上  $10\text{nm}$  以下の
- 15 混合層が形成され、その上層に非晶質炭素膜が形成されている事を特徴とする非晶質炭素膜。
- (7) 母材と非晶質炭素膜との間に B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の中から選ばれた 1 種以上の物質からなる厚さが  $0.5\text{nm}$  以上  $10\text{nm}$  以下である中間層を有し、中間層の母材側に母材と中間層材料とからなる厚
- 20 さ  $0.5\text{nm}$  以上  $10\text{nm}$  以下の混合層がある事を特徴とする非晶質炭素膜。
- (8) 混合層と中間層とを合わせた厚さが  $10\text{nm}$  以下であることを特徴とする前記 (7) 記載の非晶質炭素膜。
- (9) 混合層の厚さが  $0.5\text{nm}$  以上  $5\text{nm}$  以下であることを特徴とする前記 (6) ~ (8) に記載の非晶質炭素膜。
- 25 (10) 混合層または混合層と中間層に含まれる平均酸素濃度が  $1\text{at}\%$  以下であることを特徴とする前記 (6) ~ (9) に記載の非晶質炭素膜。
- (11) 前記 (1) ~ (5) のいずれかの非晶質炭素膜において、母材と非晶質炭素膜との界面が前記 (6) ~ (10) のいずれかであることを特徴とする非晶質炭素膜。



- (1 2) スパッタ法またはカソードアークイオンプレーティング法またはレーザーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、水素を含まない雰囲気下で非晶質炭素層の成膜を行なうことを特徴とする、前記(1)から(1 1)のいずれか記載の非晶質炭素膜の製造方法。
- 5 (1 3) カソードアークイオンプレーティング法またはレーザーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、真空度 0.05Pa 以下の雰囲気下で、水素または希ガスを含むガスを雰囲気に導入せずに非晶質炭素層の成膜を行うことを特徴とする前記(1)から(1 1)のいずれかに記載の非晶質炭素膜の製造方法。
- 10 (1 4) 混合層、または混合層と中間層を、イオン注入法、プラズマCVD法、スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、母材に負のバイアスを印加して合成することを特徴とする前記(1 2)または(1 3)記載の非晶質炭素膜の製造方法。
- (1 5) 混合層、または混合層と中間層を、イオン注入法、プラズマCVD法、
- 15 スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、希ガスを含む雰囲気下で、母材に負のバイアスを印加して合成することを特徴とする前記(1 2)または(1 3)記載の非晶質炭素膜の製造方法。
- (1 6) 前記(1)から(1 1)のいずれかに記載の非晶質炭素膜が被覆されて
- 20 いることを特徴とする非晶質炭素膜被覆部材。
- (1 7) 前記(1 2)～(1 5)のいずれかの方法で製造された非晶質炭素膜が被覆されていることを特徴とする非晶質炭素膜被覆部材。

上記の本発明の非晶質炭素膜は、硬度が高く、耐熱性があり、密着性が高いものである。この非晶質炭素膜を被覆した工具、金型、機械部品、電機・電子部品

25 あるいは光学部品などの本発明の非晶質炭素膜被覆部材は優れた耐摩耗性と耐久性を有する。また、耐久性以外にも、工具であれば、切削抵抗の低減、加工肌の精度向上が期待でき、金型であれば、離型性の向上、成型面の平滑性が実現できる。また機械部品においては、摩擦抵抗の低減や、騒音の低減、相手材摩耗の低減が可能となる。本非晶質炭素膜は、上記(1 2)、(1 3)の方法で製造するこ

とが出来る。この方法によると、比較的低温下において製造することが可能であり、広範な被覆対象部材に工業的有利に実施できる。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本非晶質炭素膜は、前記（１）記載のように、密度が  $2.8\text{g/cm}^3$  以上  $3.3\text{g/cm}^3$  以下であることを特徴とする。ダイヤモンドの密度は  $3.529\text{g/cm}^3$  であり、その一方で一般の非晶質炭素膜の密度は、 $1.5$  から  $2.5\text{g/cm}^3$  程度である。本発明の非晶質炭素膜は、これらの中間領域の密度を有するものである。密度が  $2.8\text{g/cm}^3$  未満では十分な耐熱性や硬度が得られず、密度  $3.3\text{g/cm}^3$  を超えると数百℃の前半
- 10 という低温での合成が困難であり現実的でない。耐熱性、硬度、および生産の安定性等の観点から、密度が  $2.9\text{g/cm}^3$  以上  $3.2\text{g/cm}^3$  以下であることがより好ましい。

- 本非晶質炭素膜は、前記（２）記載のように、スピン密度が  $1 \times 10^{18}\text{ spins/cm}^3$  以上  $1 \times 10^{21}\text{ spins/cm}^3$  以下であることが好ましい。スピン密度とは、不對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
- 15 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  $1 \times 10^{17}\text{ spins/cm}^3$  以下であり、このことは炭素原子１個につき約  $5.7 \times 10^{-7}$  個以下の不對電子があることを示す。本発明の非晶質炭素膜は、スピン密度が  $1 \times 10^{18}\text{ spins/cm}^3$  以上  $1 \times 10^{21}\text{ spins/cm}^3$  以下であることが望ましく、このことは密度が
- 20  $3.0\text{g/cm}^3$  の場合、炭素原子１個につき約  $6.7 \times 10^{-6}$  以上  $6.7 \times 10^{-2}$  個以下の不對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  $1 \times 10^{18}\text{ spins/cm}^3$  に達しない非晶質炭素膜は数百℃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  $1 \times 10^{21}\text{ spins/cm}^3$  を超えた非晶質炭素膜は、不對電子が多く、すなわち欠陥が多くなり、
- 25 硬度が小さく耐熱性も劣るので好ましくない。耐熱性、硬度、生産の安定性等の観点から、本発明の非晶質炭素膜はスピン密度  $1 \times 10^{19}\text{ spins/cm}^3$  以上  $8 \times 10^{20}\text{ spins/cm}^3$  以下がより好ましい。

本非晶質炭素膜は、前記（３）記載のように、炭素濃度が  $99.5\text{at}\%$  以上、水素濃度が  $0.5\text{at}\%$  以下、希ガス元素濃度が  $0.5\text{at}\%$  以下であることが好ましい。一般

の非晶質炭素膜は、水素が数～数十 at%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、非晶質炭素膜の硬度低下と耐熱性の低下につながる。

- 5      また、非晶質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ように作用する。これら希ガスは非晶質炭素膜の合成中には雰囲気を導入しないか、導入してもわずかが好ましい。
- 10     以上のように、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うる。炭素濃度が 99.5at%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 0.5at%を超えると炭素原子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 0.5at%を超えると、欠陥が形成され、硬
- 15     度、耐熱性が低下し好ましくない。

本非晶質炭素膜は、前記（4）記載のように、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）項でいう非晶質炭素膜をさらに特定したものであって、実質的に炭素のみからなり、水素、希ガス元素は不純物レベルでしか検出されない非晶質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。

本非晶質炭素膜は、前記（5）記載のように、ヌープ硬度が 3000 以上 7000 以下であることが好ましい。非晶質炭素膜は、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、ヌープ

25     硬度が 3000 以上であることが好ましい。一方、ヌープ硬度が 7000 を超えるものは数百℃の前半という低温では実質的に得ることが困難であり好ましくない。ここでいうヌープ硬度は、Si ウエハ上に膜厚 1.0  $\mu\text{m}$  以上 2.0  $\mu\text{m}$  以下の膜厚で被覆した非晶質炭素膜を、荷重 50 g 以上 100 g 以下で測定したときの値とする。

膜厚が  $0.4 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の場合には、指針としてヌープ硬度 2000 以上 6000 以下が望ましい。また、押し込み深さが浅いダイナミック硬度計では、膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  以下でも測定が可能である。本非晶質炭素膜のダイナミック硬度は、約 3000～11000GPa の範囲となる。

- 5 本非晶質炭素膜は、前記 (6) 記載のように、母材表面に、母材と、B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の中から選ばれた 1 種以上の物質とからなる、厚さ 0.5nm 以上 10nm 以下の混合層が形成され、その上層に非晶質炭素膜が形成されていることが望ましい。

- 10 母材材料を含む中間層は、例えば特開平 11-49506 などにもあるが、本発明の特徴は、その厚さが 0.5nm から 10nm と非常に薄い事と、母材材料と組み合わせられる材料が炭化物や窒化物、酸化物などの化合物でなく、金属材料である事の 2 点である。

- 15 この混合層は厚さが薄いため、いわゆる応力緩和層としての機能はないが、逆に外力による変形もなく疲労破壊も発生しにくいと考えられる。この効果を得るための上限が 10nm である。また、0.5nm 未満では混合層が薄すぎて層として存在しえない。混合層はイオン注入法を適用して合成できる。また、各種 PVD 法、CVD 法で基板に高い負のバイアスを印加しながら金属材料を成膜することでも得られる。

- 20 母材材料と組み合わせられる材料が化合物でなく金属である事は、合成上の不安定要因を排除するのに有利である。また、安定な化合物中間層上よりある程度活性な金属を含む層の上に非晶質炭素膜を被覆する方が非晶質炭素膜の密着性が得やすい。炭素との密着性が得られる材料として、B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W が適当である。これらの中でも、特に Ti、V、Cr が好ましい。一般に非晶質炭素膜との親和性が優れるといわれる Si、Ge は本混合層に適用し
- 25 ても密着性改善効果が見られない。脆さが影響していると考えられる。

なお、薄い混合層を形成する方法は、特開 2000-87218 に炭素膜と基材、または炭素膜と中間層との混合層の形で提案されているが、炭素を混合層に含ませると、前述のようにグラファイト成分が形成され密着性は得られない。本発明では金属と基材との混合層を形成する点に特徴がある。

本非晶質炭素膜は、前記（7）記載のように、母材と非晶質炭素膜との間に B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の中から選ばれた 1 種以上の物質からなる厚さが 0.5nm 以上 10nm 以下である中間層を有し、中間層の母材側に母材と中間層材料とからなる厚さ 0.5nm 以上 10nm 以下の混合層がある事が望ましい。

- 5 混合層の上層に混合していない薄い金属層が形成されている点が前記（6）の構造との相違点となる。中間層の厚さが 0.5nm 未満では薄すぎて層として存在しえない。10nm を超えると疲労破壊が発生し易くなる。

本非晶質炭素膜は、前記（8）記載のように、混合層と中間層とを合わせた厚さが 10nm 以下である前記（7）記載の非晶質炭素膜であることがさらに好ましい。

- 10 本非晶質炭素膜は、前記（9）記載のように、前記（6）～（8）の方法において、混合層の厚さが 0.5nm 以上 5nm 以下であるものがなお好ましい。混合層が薄くなればより疲労破壊が発生しにくくなる。

- 15 本非晶質炭素膜は、前記（10）記載のように、混合層または混合層と中間層に含まれる平均酸素濃度が 1at% 以下である事が望ましい。ここでいう混合層または混合層と中間層には、母材と混合層、混合層と中間層、混合層と非晶質炭素膜、中間層と非晶質炭素膜の界面も含まれる。この領域に 1at% を超えて酸素が含まれると非晶質炭素膜の密着性が不安定になりやすい。なお、より好ましくは 0.5at% 以下がよい。

- 20 上述した混合層、中間層の厚さや組成は、TEM/TED、EDX、SIMS、AES、XPS など分析できる。例えば、混合層または混合層と中間層に含まれる酸素濃度に関しては、以下の方法などで分析できる。

- 25 まず、非晶質炭素膜を機械研磨などで研磨し、膜厚 0.1 $\mu$ m 以下にする。この厚さは薄いほど精度のよい分析が出来る。この部分を AES 法でエッチングしながら深さ方向の分析を行う。モニターする元素は、炭素、中間層構成元素、混合層構成元素、母材構成元素である。中間層、混合層では、中間層材料が山状の分布を示す。この山状分布の領域に検出される中間層、混合層構成元素の量と、この領域に検出される酸素の量とから、酸素の平均的な原子濃度を求められる。

この分析方法は、XPS でも同様である。SIMS では、あらかじめ AES や XPS で組成がわかっているリファレンスを参考にして求める。

本非晶質炭素膜は、前記（11）記載のように、前記（1）～（5）のいずれかの非晶質炭素膜において、母材と非晶質炭素膜との界面が前記（6）～（10）のいずれかであることを特徴とする非晶質炭素膜が望ましい。一般に、欠陥には蓄積した応力を緩和する効果が期待できるが、前記（1）～（5）の非晶質炭素

5 膜は欠陥が少ないため高い応力を有する。そのため、応力に起因する剥離が発生しやすい。従来特に高硬度の非晶質炭素膜の実用化が進んでいなかった理由のひとつがここにある。これを回避するために、（6）～（10）の界面構造を適用して高い密着性を得ることが出来るものである。従来技術では特に剥離しやすかった硬度 3000 以上の非晶質炭素膜に本構造を適用すると、従来適用が困難であつた工具や金型、機械部品等への用途が広がる。

10

本非晶質炭素膜は、前記（12）記載のように、スパッタ法またはカソードアークイオンプレーティング法またはレーザーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、水素を含まない雰囲気下で非晶質炭素層の成膜を行なうことが望ましい。現在工業的に多く適用されている非晶質炭素膜の合成は、プラズマ CVD 法やイ

15 オンビーム蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。これらの手法では、原料や補助原料に、炭化水素や水素、希ガスなどが使用される。したがって、膜中に水素や希ガス元素が取り込まれやすい。雰囲気に水素があると、炭素と結合して非晶質炭素膜中に入り、密度、硬度が低下する。原料には水素を含む炭化水素ガスではなく、固体炭素を適用することが望ましい。希ガスに関しても、導入量

20 を少なくし低い圧力下で合成を行なうことで、密度が高く欠陥が少なく高硬度な非晶質炭素膜を得るのに有利である。

本非晶質炭素膜は、前記（13）記載のように、カソードアークイオンプレーティング法またはレーザーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、真空度 0.05Pa 以下の雰囲気下で、水素または希ガスを含むガスを雰囲気に導入せずに非

25 晶質炭素層の成膜を行うことがさらに望ましい。これらの方法で、雰囲気にガスを導入せずに非晶質炭素膜の合成をおこなうことで、より密度が高く、欠陥が少なく、高硬度な非晶質炭素膜が合成できる。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。

本非晶質炭素膜は、前記（14）記載のように、混合層、または混合層と中間層

を、イオン注入法、プラズマCVD法、スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、母材に負のバイアスを印加して合成するものが好ましい。プラズマCVD法の場合、混合層または混合層と中間層に用いる金属元素は、金属化合物ガスで供給される。スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法では、金属元素は固体蒸発源から供給される。母材に負のバイアスを印加することで、混合層が形成される。イオン注入法では、イオン源で生成され、加速された金属イオンが、母材表面に注入され、混合層が形成される。

本非晶質炭素膜は、前記(15)記載のように、混合層、または混合層と中間層を、イオン注入法、プラズマCVD法、スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、希ガスを含む雰囲気下で、母材に負のバイアスを印加して合成するものが望ましい。希ガス雰囲気下とすることで、混合層形成が促進される。

本非晶質炭素膜は、前記(16)、(17)記載のように、前記(1)～(11)のいずれかに記載の非晶質炭素膜が被覆された部材、前記(12)～(15)のいずれかの方法で製造された非晶質炭素膜が被覆された部材は、硬度が高く、耐熱性に優れたものとなる。具体的には、工具、各種金型、機械部品、電気・電子部品に適用できる。

## 20 実施例

### (実施例1)

Si基板上に各種手法で非晶質炭素膜を被覆し、密度、スピン密度、炭素・水素・希ガス元素濃度と、ヌープ硬度、硬度低下開始温度を測定した。

適用した成膜方法は、プラズマCVD法、レーザーアブレーション法、カソードアークイオンプレーティング法、フィラメントCVD法、マイクロ波CVD法、イオンビーム蒸着法、非平衡型マグネトロンスパッタ法である。

プラズマCVD法では、原料にアセチレンガスを適用した。雰囲気中にアセチレンガスを導入し、13.56MHzの高周波を基板に印加して非晶質炭素膜の成膜を行った。

レーザーアブレーション法では、原料に炭素ターゲットを適用した。ターゲットに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。

カソードアークイオンプレーティング法では、原料に炭素ターゲットを適用した。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非晶質炭素膜を成膜した。

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及び水素を分解させ、基板上にダイヤモンド膜を析出させた。

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。2.45GHz のマイクロ波でメタン及び水素を分解させ、基板上に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非晶質炭素膜を析出させた。

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。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非晶質炭素膜を形成した。

非晶質炭素膜の物性等は、次の方法により測定した。

密度は、成膜前後の基材の重量変化と膜厚から導出した。スピン密度は、ESR 法で導出した。炭素・水素・希ガス元素濃度は、SIMS、HFS、RBS を適用して測定した。ヌープ硬度は、荷重 50 g または 100 g で測定を行った。硬度低下開始温度は、電気炉にて大気中で加熱し、所定の温度に 1 時間保持したあと室温まで冷却し、20%以上の硬度低下が観測された温度を開始温度とした。

結果を、表 1、2、3 に示す。



表 1

		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	硬度低下開始 温度 (°C)	ヌープ硬度	製法	合成温度 (°C)
比較例	1.1	2.28	380	1400	プラズマCVD法	200
実施例	1.1	2.85	490	2200	レーザー アブレーション法	180
実施例	1.2	3.09	530	3900	カソードアーク イオンプレーティング	220
比較例	1.2	3.5	600以上	測定不能	フィラメント CVD法	1100

表 2

		スピ密度 (spins/cm <sup>3</sup> )	硬度低下開始 温度 (°C)	ヌープ硬度	製法	合成温度 (°C)
比較例	1.3	2.5E+16	600以上	測定不能	マイクロ波CVD法	950
実施例	1.3	5.0E+19	560	4500	カソードアークイオ ンプレーティング	190
実施例	1.4	7.9E+20	520	3800	レーザー アブレーション法	230
比較例	1.4	6.0E+21	410	1600	イオンビーム 蒸着法	220

5 表 3

		炭素 濃度	水素 濃度	希ガス 濃度	硬度低下 開始温度 (°C)	ヌープ 硬度	製法	合成 温度 (°C)
比較例	1.5	68at%	31at%	0.5at% 未満	370	1200	プラズマCVD法	220
実施例	1.5	99.5at% 以上	0.5at%	0.5at% 未満	480	2600	非平衡マグネトロン スパッタ法	200
実施例	1.6	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	180
実施例	1.7	99.5at% 以上	800ppm	5ppm 未満	580	4900	レーザー アブレーション法	220
実施例	1.8	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	1.9	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	230

表 1 より密度が高いほど、表 2 よりスピン密度が小さいほど、表 3 より炭素濃度が高く水素、希ガス元素濃度が小さいほど、硬度及び耐熱性が上がることがわかる。

5 (実施例 2)

プラズマ CVD 法、レーザーアブレーション法、カソードアークイオンプレーティング法、非平衡スパッタリング法で、超硬合金製平板に非晶質炭素膜を被覆した。

10 得られた非晶質炭素膜に関して、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。ピンには先端径 R3mm の SUJ2 を、ディスクには非晶質炭素膜を被覆した超硬合金を適用し、荷重 10N、回転速度 100mm/sec、温度室温、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。

15 また、リング・オン・プレートタイプの摩擦磨耗試験機で耐久試験を実施した。相手材のリングに外形 50mm の SUJ2 を、プレートに非晶質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 50N、回転速度 3000mm/sec、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無くなった時点と判断して寿命比較を相対値で比較した。

20 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、ヌープ硬度を測定した。

結果を表 4 に整理した。

表 4

	成膜方法	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	スピンドル密度 (spins/cm <sup>2</sup> )	炭素 濃度	水素 濃度	希ガス 濃度	ヌープ硬度	ピン・オン・ デイク試験 磨耗量	リング・オン・ プレート試験 耐久性
比較例	2.1 プラズマCVD法	1.70	5.0E+21	64	33	0.5at% 未満	1200	1	1
実施例	2.1 非平衡スパッタ法	2.80	1.0E+21	99.5 以上	0.5at% 未満	0.5at% 未満	2600	0.5	3.2
実施例	2.2 カソードアーク イオン プレートイング法	2.90	9.0E+20	99.5 以上	500ppm	300ppm	2800	0.25	6.8
実施例	2.3 レーザー 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	2.4 カソードアーク イオン プレートイング法	3.25	8.0E+18	99.5 以上	5ppm 未満	5ppm 未満	5200	0.1以下	10以上

密度が高いほど、スピンドensity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、硬度が高いほど、耐磨耗性が高く耐久性に優れることがわかる。

(実施例 3)

- 5 カソードアークイオンプレーティング法で、超硬合金製ドリルに非晶質炭素膜を被覆した。被覆した非晶質炭素膜は、密度  $3.11\text{g/cm}^3$ 、スピンドensity  $2.0 \times 10^{20}\text{spins/cm}^3$ 、炭素濃度  $99.9\text{at}\%$ 以上で水素、希ガス元素濃度は HFS/RBS の検出限界以下、ヌープ硬度 3800 である。

- 10 同様に、プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜の被覆も行った。本皮膜は、密度  $2.05\text{g/cm}^3$ 、スピンドensity  $2.5 \times 10^{21}\text{spins/cm}^3$ 、炭素濃度  $71\text{at}\%$ 、水素濃度  $27\text{at}\%$ 、希ガス元素濃度  $0.5\text{at}\%$ 以下、ヌープ硬度 1500 である。

- これらのドリルで、Si15%含有アルミ合金の乾式穴あけ加工に供したところ、前者は未コートドリルの寿命の 10 倍の時間加工を行っても異常は見られなかった。一方後者は未コートドリルの寿命の 1.5 倍の時間加工を行った時点で膜はほぼ完全になくなっていた。
- 15

(実施例 4)

実施例 3 の 2 種類の皮膜と同じ皮膜を、SDK11 製のマグネシウム合金の射出成型金型の成型面に被覆して射出成型を行った。

- 20 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 法の非晶質炭素膜を被覆した金型では、数回の成型は離型剤が無くても固着無しに成型ができたが、10 回成型した段階では皮膜はなくなっており固着が発生していた。カソードアークイオンプレーティング法の非晶質炭素膜を被覆した金型では、1000 回の成型を終えても皮膜は残っており良好な成型特性を示した。
- 25

(実施例 5)

実施例 3 の 2 種類の皮膜を、自動車エンジンのピストンリングに被覆し、実車のエンジンに組み込んで走行試験を行い耐久性を調査した。

プラズマ CVD 法の非晶質炭素膜を被覆したピストンリングは、1 時間の走行試験で非晶質炭素膜は完全になくなっていった。一方、カソードアークイオンプレーティング法の非晶質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見られなかった。

5

(実施例 6)

カソードアークイオンプレーティング法、及びレーザーアブレーション法で成膜時の雰囲気を変えて非晶質炭素の成膜を行った。

カソードアークイオンプレーティング法で真空度が 0.001Pa で特にガスを導入せず成膜した非晶質炭素膜は、密度 3.05g/cm<sup>3</sup>、スピン密度 4×10<sup>20</sup> spins/cm<sup>3</sup>、炭素濃度 99.5at%以上、水素濃度と希ガス元素濃度が 5ppm 以下、ヌープ硬度が 4500 を得た。一方アルゴンを 10mTorr 導入して被覆した非晶質炭素膜は、密度 2.44g/cm<sup>3</sup>、スピン密度 3×10<sup>21</sup> spins/cm<sup>3</sup>、炭素濃度 99.5at%以上、希ガス元素濃度 0.5at%以下、ヌープ硬度が 1800 となった。これらの皮膜を Al 合金穴あけドリルに被覆して寿命を調べたところ、前者は後者の 5 倍以上の寿命が得られた。

同様に、レーザーアブレーション法で真空度が 0.003Pa で特にガスを導入せず成膜した非晶質炭素膜は、密度 3.13g/cm<sup>3</sup>、スピン密度 6.2×10<sup>20</sup> spins/cm<sup>3</sup>、炭素濃度 99.5at%以上、水素濃度と希ガス元素濃度が 5ppm 以下、ヌープ硬度が 3800 を得た。一方水素ガスを 10mTorr 導入して被覆した非晶質炭素膜は、密度 2.20g/cm<sup>3</sup>、スピン密度 2×10<sup>21</sup> spins/cm<sup>3</sup>、炭素濃度 94at%、水素濃度 6at%、ヌープ硬度が 1600 となった。これらの皮膜をマグネシウム合金の射出成型金型に適用したところ、前者は後者の 15 倍の寿命を示した。

(実施例 7)

工具鋼、ステンレス鋼、超硬合金、アルミナ、サファイア、ガラス、窒化珪素からなる基材上に、各種金属と基材材料との混合層を介して非晶質炭素膜を被覆した。非晶質炭素膜の膜厚は約 1 μm とした。

B、Al は非平衡型マグネトロンスパッタリング法で、Ti、V、Cr は陰極アークイオンプレーティング法で、Zr、Nb、Mo はイオン注入法で、Hf、Ta、W はレ

レーザーアブレーション法で合成した。

- 非平衡型マグネトロンスパッタリング法では、原料に上記の金属ターゲットを適用した。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
- 5 した金属イオンが、負に印加した基板上に照射され混合層を形成した。

カソードアークイオンプレーティング法では、原料に上記の金属ターゲットを適用した。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、そのエネルギーで金属を蒸発・プラズマ化し、負に印加した基板上に照射され混合層を形成した。

- 10 イオン注入法では、イオン源より上記の金属イオンを基板に照射し、混合層を形成した

レーザーアブレーション法では、原料に上記の金属ターゲットを適用した。ターゲットにレーザーを照射してそのエネルギーで表面の金属を蒸発・プラズマ化し、負に印加した基板上に成膜した。

- 15 イオン注入法で混合層を形成したものはその混合層上にマグネトロンスパッタリング法で非晶質炭素層を形成し、それ以外は混合層と同じ手法で非晶質炭素層を形成した。

- マグネトロンスパッタ法では、原料にカーボンターゲットを適用した。雰囲気中にはアルゴンガスまたはアルゴンとメタンの混合ガスを導入し、ターゲットに
- 20 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、プラズマ雰囲気中の炭素イオン、炭化水素イオンとともに基板上で反応し非晶質炭素膜を成膜した。

- 得られた非晶質炭素膜に関して、ピン・オン・ディスクタイプの摩擦摩耗試験機で摺動試験を行ない、膜が剥離するまでの時間を調べた。混合層を設けずに、
- 25 基板上に厚さ 10 nm の Mo 中間層を介して非晶質炭素膜を被覆したものについても同様の試験を行なった。Mo 中間層を介した非晶質炭素膜に対する混合層を設けた非晶質炭素膜の剥離までの時間の比を、表 5 に整理した。

表 5

		基材	混合層		混合層無しに対する 剥離までの時間の 相対比 (倍)
			金属材料	厚さ (nm)	
実施例	1	工具鋼SKH51	B	2.0	3.1
実施例	2	工具鋼SKD11	Al	2.5	2.1
実施例	3	超硬合金	Ti	1.0	2.7
実施例	4	超硬合金	V	2.0	3.5
実施例	5	アルミナ	Cr	2.5	4.2
実施例	6	アルミナ	Zr	3.0	3.8
実施例	7	サファイア	Nb	2.5	3.1
実施例	8	サファイア	Mo	3.5	2.7
実施例	9	ガラス	Hf	2.0	4.0
実施例	10	ガラス	Ta	3.0	3.1
実施例	11	窒化珪素	W	2.5	2.9
比較例	1	工具鋼SKD11	Ti	0.2	1.5
実施例	12	工具鋼SKD11	V	0.8	2.9
実施例	13	工具鋼SKH51	Cr	2.5	3.5
実施例	14	工具鋼SKH51	Ti	5.0	4.7
実施例	15	ステンレス鋼SUS304	V	7.5	4.0
比較例	2	超硬合金	Cr	13.0	1.8

混合層があるものは数倍の耐久性を示し、密着性の大幅な向上が確認できた。

#### 5 (実施例 8)

実施例 7 と同様の各種機材に対して、金属と基材材料との混合層、金属中間層を介して非晶質炭素膜を被覆した。非晶質炭素膜の膜厚は約  $0.8 \mu\text{m}$  とした。

B、Al はレーザーアブレーション法で、Ti、Zr、Hf は非平衡型マグネトロンスパッタリング法で、V、Nb、Ta はイオン注入法で、Cr、Mo、W は陰極アークイ  
10 オンプレーティング法で合成した。

イオン注入法で混合層を形成したものはマグネトロンスパッタリング法で非晶質炭素層を形成し、それ以外は混合層と同じ手法で非晶質炭素層を形成した。成膜方法は実施例 7 に準ずる。

- 5 得られた非晶質炭素膜に関して、リング・オン・プレートタイプの摩薩摩耗試験機で摺動試験を行ない、膜が剥離するまでの時間を調べた。混合層および中間層を設けずに、基板上に厚さ 10 nm の炭化チタン中間層を介して非晶質炭素膜を被覆したものについても同様の試験を行なった。炭化チタン中間層を介した非晶質炭素膜に対する混合層及び中間層を設けた非晶質炭素膜の剥離までの時間の比を、表 6 に整理した。



表 6

		基材	混合層		中間層		混合層+ 中間層 合計厚さ (nm)	混合層+中間層なし に対する剥離までの 時間の相対比 (倍)
			金属 材料	厚さ (nm)	金属 材料	厚さ (nm)		
実施例	1	アルミナ	B	2.0	B	2.5	4.5	2.1
実施例	2	アルミナ	Al	2.5	Al	3.0	5.5	2.2
実施例	3	ガラス	Ti	1.5	Ti	2.5	4.0	3.8
実施例	4	窒化珪素	V	3.0	V	5.5	8.5	3.7
実施例	5	工具鋼SKH51	Cr	3.5	Cr	2.5	6.0	3.9
実施例	6	工具鋼SKD11	Zr	2.0	Zr	5.5	7.5	3.3
実施例	7	工具鋼SKD11	Nb	4.5	Nb	4.5	9.0	3.6
実施例	8	ステンレス鋼 SUS304	Mo	1.5	Mo	2.5	4.0	2.9
実施例	9	ステンレス鋼 SUS304	Hf	3.0	Hf	2.0	5.0	3.1
実施例	10	超硬合金	Ta	0.8	Ta	1.7	2.5	3.0
実施例	11	超硬合金	W	1.0	W	3.0	4.0	2.3
比較例	1	ステンレス鋼 SUS304	Ti	0.2	Ti	0.2	0.4	1.9
実施例	12	超硬合金	V	0.6	V	0.9	1.5	3.0
実施例	13	工具鋼SKD11	Cr	2.0	Cr	2.5	4.5	4.2
実施例	14	工具鋼SKD11	Ti	4.0	Ti	5.0	9.0	4.6
実施例	15	工具鋼SKH51	V	8.5	V	7.0	15.5	3.8
比較例	2	工具鋼SKH51	Cr	8.5	Cr	14.0	22.5	1.8

混合層及び中間層があるものは数倍の耐久性を示し、密着性の大幅な向上が確認できた。

5

(実施例 9)

工具鋼基材上に Ti 混合層を介して非晶質炭素膜を、ステンレス鋼基材上に Cr 混合層・中間層を介して膜厚約 1.5 μm の非晶質炭素膜を被覆した。

いずれも混合層、中間層、非晶質炭素層の全てを陰極アークイオンプレーティ

ング法で合成した。

混合層および中間層に含まれる酸素濃度は、真空引き時間を変えたり、成膜中に微量の酸素ガスを流すなどして調節した。

得られた皮膜について、スクラッチ試験による剥離荷重を測定した。結果を表 5 7 に示す。

表 7

		基材	混合層		中間層		混合層・ 中間層の 平均酸素 濃度 (at%)	スクラッチ 試験剥離荷重 (N)
			金属 材料	厚さ (nm)	金属 材料	厚さ (nm)		
実施例	1	SKD11	Ti	2.5	-	-	6.5	経時剥離
実施例	2	SKD12	Ti	3.5	-	-	2.5	11
実施例	3	SKD13	Ti	2.5	-	-	1.0	45
実施例	4	SKD14	Ti	2.0	-	-	0.5以下	68
実施例	5	SUS304	Cr	3.5	Cr	2.0	5.5	2
実施例	6	SUS305	Cr	4.0	Cr	3.5	3.0	6
実施例	7	SUS306	Cr	2.0	Cr	2.5	0.8	21
実施例	8	SUS307	Cr	2.5	Cr	2.0	0.5以下	28

酸素濃度が低いものほど剥離荷重が高いことが判る。

10

(実施例 10)

工具鋼基材上に種々の硬さの非晶質炭素膜を膜厚 1.5  $\mu$ m で被覆した。Cr 混合層 2nm、Cr 中間層 2nm を有するものと Si 混合層 2nm、Si 中間層 2nm を有するものを作製した。

15 成膜後の外観を表 8 に示す。

表 8

		基材	炭素膜 ヌーブ硬度	外観	
				Si混合層・中間層	Cr混合層・中間層
実施例	1	工具鋼SKH51	900	良好	良好
実施例	2	工具鋼SKH51	1200	良好	良好
実施例	3	工具鋼SKH51	2100	良好	良好
実施例	4	工具鋼SKH51	3100	経時剥離	良好
実施例	5	工具鋼SKH51	4300	成膜直後に剥離	良好
実施例	6	工具鋼SKH51	5200	成膜直後に剥離	良好
実施例	7	工具鋼SKH51	6500	成膜直後に剥離	良好
実施例	8	工具鋼SKH51	8000	成膜直後に剥離	良好

Si 混合層、Si 中間層を有するものは、硬度 2800 以上で剥離が見られたが、Cr 混合層、Cr 中間層があるものは、全ての硬度において良好であった。

5

#### 産業上の利用可能性

以上述べたように、この発明の非晶質炭素膜は、高密着で、耐摩耗性、耐久性が格段に優れるものである。これを適用することにより、工具、金型、機械部品などの耐久性を飛躍的に高めることが出来る。同時に、工具であれば、切削抵抗の低減、加工肌の精度向上が期待でき、金型であれば、離型性の向上、成型面の平滑性を実現できる。また機械部品においては、摩擦抵抗の低減や、騒音の低減、相手材摩耗の低減が可能となる。

10

## 請求の範囲

1. 密度が  $2.8\text{g/cm}^3$  以上  $3.3\text{g/cm}^3$  以下であることを特徴とする非晶質炭素膜。
2. スピン密度が  $1 \times 10^{18}\text{spins/cm}^3$  以上  $1 \times 10^{21}\text{spins/cm}^3$  以下であることを特  
5 徴とする請求項 1 に記載の非晶質炭素膜。
3. 炭素濃度が  $99.5\text{at}\%$  以上、水素濃度が  $0.5\text{at}\%$  以下、希ガス元素濃度が  $0.5\text{at}\%$   
以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非晶質炭素膜。
4. 実質的に炭素元素のみから形成されていることを特徴とする請求項 1～3  
のいずれかに記載の非晶質炭素膜。
- 10 5. ヌープ硬度が 3000 以上 7000 以下であることを特徴とする請求項 1～4 の  
いずれかに記載の非晶質炭素膜。
6. 母材表面に、母材と、B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W の  
中から選ばれた 1 種以上の物質とからなる、厚さ  $0.5\text{nm}$  以上  $10\text{nm}$  以下の混合層  
が形成され、その上層に非晶質炭素膜が形成されている事を特徴とする非晶質炭  
15 素膜。
7. 母材と非晶質炭素膜との間に B、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、  
W の中から選ばれた 1 種以上の物質からなる厚さが  $0.5\text{nm}$  以上  $10\text{nm}$  以下であ  
る中間層を有し、中間層の母材側に、母材と中間層材料とからなる厚さ  $0.5\text{nm}$  以  
上  $10\text{nm}$  以下の混合層がある事を特徴とする非晶質炭素膜。
- 20 8. 混合層と中間層とを合わせた厚さが  $10\text{nm}$  以下であることを特徴とする請  
求項 7 に記載の非晶質炭素膜。
9. 混合層の厚さが  $0.5\text{nm}$  以上  $5\text{nm}$  以下であることを特徴とする請求項 6～  
8 に記載の非晶質炭素膜。
10. 混合層または混合層と中間層に含まれる平均酸素濃度が  $1\text{at}\%$  以下であ  
25 ることを特徴とする請求項 6～9 に記載の非晶質炭素膜。
11. 請求項 1～5 のいずれかの非晶質炭素膜において、母材と非晶質炭素膜  
との界面が請求項 6～10 のいずれかであることを特徴とする非晶質炭素膜。
12. スパッタ法またはカソードアークイオンプレーティング法またはレーザ  
ーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、水素を含まない雰囲気下で非晶質

炭素層の成膜を行なうことを特徴とする、請求項 1～11 に記載の非晶質炭素膜の製造方法。

13. カソードアークイオンプレーティング法またはレーザーアブレーション法で、原料を固体炭素とし、真空度 0.05Pa 以下の雰囲気下で、水素または希ガスを含むガスを雰囲気に導入せずに非晶質炭素層の成膜を行うことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の非晶質炭素膜の製造方法。

14. 混合層、または混合層と中間層を、イオン注入法、プラズマCVD法、スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、母材に負のバイアスを印加して合成することを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の非晶質炭素膜の製造方法。

15. 混合層、または混合層と中間層を、イオン注入法、プラズマCVD法、スパッタ法、カソードアークイオンプレーティング法、レーザーアブレーション法で、希ガスを含む雰囲気下で、母材に負のバイアスを印加して合成することを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の非晶質炭素膜の製造方法。

16. 請求項 1～11 のいずれかに記載の非晶質炭素膜が被覆されていることを特徴とする非晶質炭素膜被覆部材。

17. 請求項 12～15 のいずれかの方法で製造された非晶質炭素膜が被覆されていることを特徴とする非晶質炭素膜被覆部材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/02110

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/00-58, C23C16/00-16/56</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JOIS, WEB OF SCIENCE [DLC, Hydrogen]</p>																																
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2003-027214 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January, 2003 (19.01.03), Par. Nos. [0070], [0123] to [0139]; table 3 (Family: none)</td> <td>1-5, 12-17 6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>K.HOLMBERG, H.RONKAINEN et al., Tribological Characteristics of diamond-like carbon coatings, PB REP, 23 March, 1994 (23.03.94), pages 24 to 38</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2000-128516 A (Riken Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Par. No. [0016] (Family: none)</td> <td>1-5, 12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 30 June, 2003 (30.06.03)</td> <td>Date of mailing of the international search report 15 July, 2003 (15.07.03)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2003-027214 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January, 2003 (19.01.03), Par. Nos. [0070], [0123] to [0139]; table 3 (Family: none)	1-5, 12-17 6-11	X	K.HOLMBERG, H.RONKAINEN et al., Tribological Characteristics of diamond-like carbon coatings, PB REP, 23 March, 1994 (23.03.94), pages 24 to 38	1-5, 12, 13	X	JP 2000-128516 A (Riken Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Par. No. [0016] (Family: none)	1-5, 12	* 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 document 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 30 June, 2003 (30.06.03)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2003 (15.07.03)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
X A	JP 2003-027214 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January, 2003 (19.01.03), Par. Nos. [0070], [0123] to [0139]; table 3 (Family: none)	1-5, 12-17 6-11																														
X	K.HOLMBERG, H.RONKAINEN et al., Tribological Characteristics of diamond-like carbon coatings, PB REP, 23 March, 1994 (23.03.94), pages 24 to 38	1-5, 12, 13																														
X	JP 2000-128516 A (Riken Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Par. No. [0016] (Family: none)	1-5, 12																														
* 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 document 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 30 June, 2003 (30.06.03)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2003 (15.07.03)																															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																															
Facsimile No.	Telephone No.																															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02110

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2003-147508 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims (Family: none)	1-5,12,13, 16,17
E,X	JP 2003-073808 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims (Family: none)	6-10
A	JP 2001-192206 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims (Family: none)	6-11
A	JP 08-283931 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims (Family: none)	6-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/06

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<sup>7</sup> C23C14/00-58, C23C16/00-16/56

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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)

JOIS, WEB OF SCIENCE [DLC, Hydrogen]

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 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-027214 A (住友電気工業株式会社) 2003. 01. 19, [0070], [0123]~[0139]段落, 表 3 (ファミリーなし)	1-5, 12-17 6-11
X	K. HOLMBERG, H. RONKAINEN et al, Tribological Characteristics of diamond-like carbon coatings, PB REP, 1994. 03. 23, p. 24-38	1-5, 12, 13
X	JP 2000-128516 A (株式会社リケン) 2000. 05. 09, [0016]段落 (ファミリーなし)	1-5, 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 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


の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 30. 06. 03

国際調査報告の発送日 15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)  
 板谷 一弘  4G 3028  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
E X	JP 2003-147508 A (住友電気工業株式会社) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5, 12, 13, 16, 17
E X	JP 2003-073808 A (住友電気工業株式会社) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-10
A	JP 2001-192206 A (住友電気工業株式会社) 2001. 07. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-11
A	JP 08-283931 A (日新電機株式会社) 1996. 10. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-11