(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107075659 B
(45)授权公告日 2020.07.28

(21)申请号 201480082001.3

(22)申请日 2014.09.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107075659 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/074598 2014.09.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/042629 JA 2016.03.24

(73)专利权人 日本ITF株式会社
地址 日本京都府京都市南区久世殿城町575番地
专利权人 日本活塞环株式会社

(72)发明人 森口秀树 斋藤乔士 田中祥和 柴田明宣 荒樋彻美 小川胜明 冈崎孝弘 杉浦宏幸 伊东义洋

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.
C23C 14/06(2006.01)
C01B 32/05(2017.01)

(56)对比文件
CN 101016624 A,2007.08.15,
CN 1922338 A,2007.02.28,
JP 2011225995 A,2011.11.10,
JP 2002146533 A,2002.05.22,
JP 2010229552 A,2010.10.14,

审查员 张涛

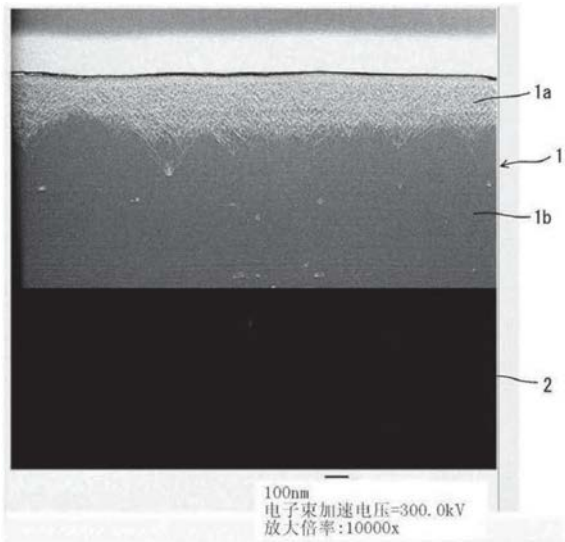
权利要求书3页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

被覆膜及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种不仅充分地改善低摩擦性与耐磨损性的并存且改善耐碎片性或耐剥离性的被覆膜及其制造方法以及PVD装置。一种被覆膜，被覆在基材的表面上，且具有在通过明视场TEM图像对截面进行观察时相对地以黑白显示的硬质碳，白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状、黑色的硬质碳分散在网格的间隙中的网格状硬质碳层是使用PVD法而形成，在利用拉曼分光法对网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。本发明使用电弧式PVD法，以将基材温度维持于超过200℃且为300℃以下的方式控制偏向电压、电弧电流、加热器温度等，并且一面使基材自转和/或公转一面在基材的表面上被覆硬质碳膜。



CN 107075659 B

1.一种被覆膜,被覆在基材的表面上,并且所述被覆膜的特征在于,

具有在通过明视场透射式电子显微镜图像对截面进行观察时相对地以黑白显示的硬质碳,

白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状,黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成网格状硬质碳层,其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成,所述白色的硬质碳为低密度的硬质碳,所述黑色的硬质碳为高密度的硬质碳,所述高密度的黑色硬质碳分散于所述低密度的白色的硬质碳的间隙中,

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时,拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6,

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案,

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层,

所述下层的硬质碳层,在明视场透射式电子显微镜图像中,显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色,

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

2.根据权利要求1所述的被覆膜,其特征在于,所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳的宽度为0.5nm～10nm。

3.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,所述分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳的至少一部分在电子束衍射中在晶格间隔0.3nm～0.4nm的位置显示出衍射斑。

4.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,所述网格状硬质碳层的氢含量为10原子%以下。

5.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,所述网格状硬质碳层的纳米压痕硬度为10GPa～35GPa。

6.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳的sp^2/sp^3比为0.2～0.9。

7.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,所述分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳的sp^2/sp^3比为0.15～0.7。

8.根据权利要求1或2所述的被覆膜,其特征在于,

所述下层的硬质碳层的sp^2/sp^3比为0.1～0.3。

9.根据权利要求8所述的被覆膜,其特征在于,所述下层的硬质碳层的纳米压痕硬度为35GPa～80GPa。

10.一种被覆膜的制造方法,其特征在于,使用电弧式物理气相沉积法,

以将所述基材温度维持于超过200℃且为300℃以下的方式,

控制偏向电压、电弧电流、加热器温度和/或炉内压力,并且

一面使所述基材自转和/或公转,一面在所述基材的表面上被覆所述硬质碳膜,

由此制造根据权利要求1至9中任一项所述的被覆膜。

11.一种被覆膜,被覆在基材的表面上,并且所述被覆膜的特征在于,

具有sp^2/sp^3比相对地不同的两种硬质碳,sp^2/sp^3比大的硬质碳在厚度方向上相连成网

格状，sp^2/sp^3比小的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6，

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案，

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层，

所述下层的硬质碳层，在明视场透射式电子显微镜图像中，显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色，

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

12.一种被覆膜，被覆在基材的表面上，并且所述被覆膜的特征在于，

在截面的明视场透射式电子显微镜图像中具有白色及黑色的对比度，白色的硬质碳一面以白色的点为起点而分支，一面在厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成，所述白色的硬质碳为低密度的硬质碳，所述黑色的硬质碳为高密度的硬质碳，所述高密度的黑色硬质碳分散于所述低密度的白色的硬质碳的间隙中，

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6，

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案，

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层，

所述下层的硬质碳层，在明视场透射式电子显微镜图像中，显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色，

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

13.一种被覆膜，被覆在基材的表面上，并且所述被覆膜的特征在于，

其是sp^2/sp^3比相对较大的硬质碳一面以sp^2/sp^3比相对较大的点为起点而分支，一面在厚度方向上相连成网格状，sp^2/sp^3比相对较小的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成，

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6，

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案，

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层，

所述下层的硬质碳层，在明视场透射式电子显微镜图像中，显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色，

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

14.一种被覆膜,被覆在基材的表面上,并且所述被覆膜的特征在于,

在截面的明视场透射式电子显微镜图像中具有白色及黑色的对比度,白色的硬质碳一面分支,一面在厚度方向上相连成网格状,黑色的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层,其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成,所述白色的硬质碳为低密度的硬质碳,所述黑色的硬质碳为高密度的硬质碳,所述高密度的黑色硬质碳分散于所述低密度的白色的硬质碳的间隙中,

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时,拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6,

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案,

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层,

所述下层的硬质碳层,在明视场透射式电子显微镜图像中,显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色,

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

15.一种被覆膜,被覆在基材的表面上,并且所述被覆膜的特征在于,

其是sp^2/sp^3比相对较大的硬质碳一面分支,一面在厚度方向上相连成网格状,sp^2/sp^3比相对较小的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层,其中所述网格状硬质碳层是使用物理气相沉积法而形成,

在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时,拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6,

所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案,

在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层,

所述下层的硬质碳层,在明视场透射式电子显微镜图像中,显示出较所述在厚度方向上相连成网格状而显示出白色的硬质碳更暗的颜色,

所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳以白色的硬质碳作为起点开始成长为扇状。

被覆膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种被覆膜及其制造方法以及物理气相沉积(Physical Vapor Deposition,PVD)装置,更详细来说,本发明涉及一种作为各种滑动构件的被覆膜合适的被覆膜及其制造方法以及所述制造方法中所用的PVD装置。

背景技术

[0002] 近年来,在各种产业领域、特别是汽车领域中,使硬质碳膜被覆在引擎(engine)基材或其他机械基材等需要滑动性的构件的表面上的研究正在盛行。

[0003] 所述硬质碳膜通常是以类钻碳(Diamond Like Carbon,DLC)膜、非晶形碳膜、i-碳膜、钻石状碳膜等各种名称而称呼,在结构上并非结晶而被分类为非晶质。

[0004] 而且,关于所述硬质碳膜,一般认为钻石结晶中可见的单键(C-C)与石墨结晶中可见的双键(C=C)混合存在,除了具有钻石结晶那样的高硬度、高耐磨损性、优异的化学稳定性等特征以外,也兼具石墨结晶那样的低硬度、高润滑性、优异的对象适应性等特征。另外,由于为非晶质,因此平坦性优异,也兼具与对象材料直接接触时的低摩擦性、即小摩擦系数或优异的对象适应性。

[0005] 这些特性视成膜条件、滑动条件、对象材料而大幅度地变动,已提出了通过控制硬质碳膜的组成、结构、表面粗糙度等而提高这些特性的技术。

[0006] 另一方面,对于滑动构件来说为重要特性的低摩擦性与耐磨损性彼此处于取舍(trade-off)关系,因此难以使这些特性并存。

[0007] 因此,谋求通过规定经低硬度化的硬质碳层,或规定低硬度硬质碳与高硬度硬质碳的混合存在状态,或有效利用低硬度的硬质碳,而使被覆膜的低摩擦性与耐磨损性在某种程度上并存,改善所述取舍(trade-off)关系。

[0008] 然而,关于使所述低摩擦性与耐磨损性并存,现状为尚不可谓充分。另外,对于滑动构件的被覆膜,除了所述低摩擦性或耐磨损性以外还要求耐碎片性(耐缺损性)或耐剥离性,但现状为这些特性的改善也尚不可谓充分。

[0009] 例如在专利文献1中示出,通过将低硬度硬质碳层与高硬度硬质碳层交替层叠,而使低摩擦性与耐磨损性并存,所述低硬度硬质碳层为以碳作为主成分的非晶结构体,且含有由平均径2nm以上构成的石墨簇(graphite cluster),所述高硬度硬质碳层含有由平均径1nm以下构成的石墨簇,但其并存尚不充分,耐碎片性或耐剥离性也不可谓充分。

[0010] 另外,专利文献2中公开了一种以碳、氢作为主成分且表面粗糙度Rmax为0.5μm以下的利用等离子体化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition,CVD)法所成膜的硬质碳膜,且其在X射线衍射结晶学上为非晶质结构,并且作为钻石结构及石墨结构的簇(cluster)的混合体,通过规定各簇的碳原子数而使低摩擦性与耐磨损性并存,但为了防止异常成长而减小面粗糙度,需要钻石结构与石墨结构此两种簇,各簇的原子数大至100～2000,因此即便在X射线衍射中为非晶质结构,若利用电子束衍射来分析微小区域则有时也含有结晶质,簇的尺寸大,在低摩擦性与耐磨损性并存的方面存在极限,耐碎片性或耐剥离

性也不可谓充分。

[0011] 另外，专利文献3中公开了一种在至少含有铁的金属基材上配置DLC膜而成的金属构件，且DLC膜在拉曼光谱中具有在波数为1550～1600cm^{-1}的范围内观测到的源自石墨的波峰，所述波峰的强度在膜面内混合存在不同的多个，波峰强度的最大与最小的差为一个数量级(one order of magnitude)以上，且示出，通过在同一膜面内局部地分开制作高硬度的DLC膜与润滑性优异的DLC膜，制成在同一面内兼具硬度不同的DLC膜的膜，而使低摩擦性与耐磨损性并存，但硬度优异的DLC膜及润滑性优异的DLC膜在面内的大小大至几十微米(μm)尺寸，因此容易出现依部位所致的性能差，难以在滑动面内均匀地使低摩擦性与耐磨损性并存。

[0012] 另外，专利文献4中公开了一种具有sp^2结合性结晶的至少一部分在膜厚方向上连续地相连的结构的硬质碳膜，但为了使硬质碳膜中含有结晶性物质，必须增大到达基板的碳离子的能量，将成膜时的偏向电压降低至-400V～-1000V。但是，在这种成膜条件下，所形成的膜为低硬度，耐磨损性差。因此，即便适合作为导电构件，也无法用作需要优异的耐磨损性的滑动构件的被覆膜。

[0013] 另外，在专利文献5中公开了一种具有sp^2杂化轨道的碳量为70原子％以上、且石墨的(002)面沿着厚度方向配向的含有氮的配向性DLC膜，但成膜时在等离子体CVD中使用氮，且使偏向电压非常低而为-1500V以下。因此，具有sp^2杂化轨道的碳电子为70％以上且sp^2/sp^3比变得非常大而为2.3～∞，仅可获得低硬度且耐磨损性差的被覆膜，仍然无法用作滑动构件的被覆膜。

[0014] 进而，专利文献6中提出了一种非晶质膜，其为厚度至少为10μm的含有不含氢的ta-c型DLC的活塞环(piston ring)用的DLC膜，且通过掺杂B、O、Si而降低所述ta-c型DLC膜的外侧1μm～3μm中的sp^3比率，整平时的摩擦优异，不充分的润滑环境下的耐热性提高，且具有抑制留痕的效果，但仍未使低摩擦性与耐磨损性充分地并存。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1：日本专利特开2001-261318号公报

[0018] 专利文献2：日本专利特开平10-87396号公报

[0019] 专利文献3：日本专利特开2009-184859号公报

[0020] 专利文献4：日本专利特开2002-327271号公报

[0021] 专利文献5：日本专利特开2011-148686号公报

[0022] 专利文献6：日本专利特表2013-528697号公报

发明内容

[0023] 发明所要解决的问题

[0024] 如上所述，现有的各技术在使低摩擦性与耐磨损性并存的方面均不可谓充分，且在耐碎片性或耐剥离性的改善方面也不可谓充分。

[0025] 因此，本发明的课题在于提供一种不仅充分地改善低摩擦性与耐磨损性的并存、而且也改善耐碎片性(耐缺损性)或耐剥离性的被覆膜及其制造方法以及所述制造方法中所用的PVD装置。

[0026] 解决问题的技术手段

[0027] 在形成硬质碳膜作为滑动构件的被覆膜的情况下，一直以来使用物理气相沉积(PVD)法或CVD法等气相成长法来进行，此时若基材温度变高，则不易生成sp^3结合性碳，而形成富sp^2结合性碳(富石墨)的硬质碳膜、即低硬度的硬质碳膜，因此将基材温度控制在200℃以下来进行成膜。

[0028] 然而，本发明人在解决所述课题的方面进行了各种实验及研究，此时不拘于所述现有的概念而使用PVD法提高基材温度来进行硬质碳膜的形成，结果获得了发明人自身也惊讶的结果，即，在将基材温度设定为超过200℃的温度、优选210℃以上、更优选220℃以上而形成硬质碳膜的情形下，会形成结构与以前完全不同的硬质碳膜。

[0029] 具体来说，通过明视场(bright field)透射式电子显微镜(Transmission Electron Microscope，TEM)图像对所得的硬质碳膜的截面进行观察，结果得知，白色的硬质碳在膜的厚度方向上相连成网格状(mesh-shape)，且黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成网格状硬质碳层。

[0030] 而且，对所述硬质碳膜的滑动特性进行测定，结果得知，不仅原本处于取舍关系的低摩擦性与耐磨损性的并存与先前相比远得到了改善，而且耐碎片性(耐缺损性)或耐剥离性也充分得到改善，作为被覆在需要滑动性的构件的表面上的硬质碳膜而极为优选。

[0031] 一般认为可获得这种效果的原因如下。

[0032] 即，在明视场TEM图像中显示，白色的硬质碳为相对较低的密度，黑色的硬质碳为相对较高的密度。

[0033] 而且，低密度的白色的硬质碳为软质，与高密度的黑色的硬质碳相比，对冲击的耐受性强而低摩擦性优异。因此，通过白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状而成为三维相连的结构，可使从外部施加的应力非常有效率地分散，不仅可提高低摩擦性，而且也可提高耐碎片性。

[0034] 另外，低密度的白色的硬质碳在厚度方向上连续地相连的组织对剥离的耐受性强，因此这种硬质碳膜可发挥优异的耐剥离性。

[0035] 进而，分散在低密度的白色的硬质碳的间隙中的高密度的黑色的硬质碳与白色的硬质碳相比更为硬质，因此耐磨损性提高。

[0036] 结果，在使这种硬质碳膜被覆在需要滑动性的构件的表面上的情况下，与使现有的硬质碳膜被覆的情况相比，可使低摩擦性、耐磨损性、耐碎片性、耐剥离性大幅度地提升。

[0037] 此外，像这样在膜的厚度方向上相连成网格状的硬质碳优选的是使用PVD法来成膜。

[0038] 即，一直以来，已知利用CVD法也可将硬质碳成膜，但CVD法的情况下，成膜温度高，因此不可谓适合作为形成高密度的黑色的硬质碳的成膜方法，本发明人进行研究的结果发现，通过采用PVD法并适当控制成膜温度，会形成所述那样的结构的硬质碳膜。另外，CVD法中使用含有氢的气体原料，因此膜的硬度容易降低且油中的低摩擦性也差，但PVD法中在阴极使用固体的碳原料，因此有如下优点：能以不含氢或杂质金属的高硬度将油中的低摩擦性优异的硬质碳成膜。

[0039] 而且，在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，若拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比过大，则耐磨损性容易降低，另一方面，若ID/IG

比过小，则耐碎片性提高效果不充分。本发明人进行研究的结果发现，优选的ID/IG比为1～6，特别优选1.5～5。通过控制在这种范围内，可使耐磨损性与耐碎片性充分地并存。

[0040] 技术方案1所记载的发明基于所述见解，其为一种被覆膜，

[0041] 被覆在基材的表面上，并且所述被覆膜具有在通过明视场TEM图像对截面进行观察时相对地以黑白显示的硬质碳，

[0042] 白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用PVD法而形成，

[0043] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0044] 技术方案2所记载的发明为根据技术方案1所记载的被覆膜，其中，在所述厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳的宽度为0.5nm～10nm。

[0045] 通过使在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳的宽度(构成网的白色的硬质碳的线宽)变细，可提高来自外部的冲击的吸收能力。另外，若使白色的硬质碳的宽度变细，则网变细，因此分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳的大小变小，耐磨损性提高。结果，可提供耐碎片性与耐磨损性的平衡优异的被覆膜。优选的宽度为0.5nm～10nm，特别优选1nm～5nm。

[0046] 技术方案3所记载的发明为根据技术方案1或2所记载的被覆膜，其中，

[0047] 在所述厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳在电子束衍射中显示出非晶质的散射图案。

[0048] 通过在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳成为非晶质，结晶方位性消失，负载重复应力或正负的应力的情况下的耐碎片性提高。另外，通过非晶质的硬质碳相连成网格状，网格状硬质碳层的导电性降低，若利用二端子法进行测定，则即便在被覆在导电体上的情况下，也显示出1～1000Ω·cm的电阻。

[0049] 技术方案4所记载的发明为根据技术方案1至3中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0050] 所述分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳的至少一部分在电子束衍射中在晶格间隔0.3nm～0.4nm的位置显示出衍射斑。

[0051] 关于分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳，基本上可为非晶质，但优选的是至少一部分含有具有结晶性的石墨，特别在电子束衍射中在0.3nm～0.4nm的位置显示出衍射斑的硬质碳的情况下，以石墨或石墨烯的C面、(002)面在厚度方向上层叠的方式配向，因此润滑性提高而优选。

[0052] 技术方案5所记载的发明为根据技术方案1至4中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0053] 所述网格状硬质碳层的氢含量为10原子％以下。

[0054] 氢含量多的硬质碳层与不含氢的情况相比，在油中的摩擦降低效果较小，另外硬度也容易降低，耐磨损性容易降低。在氢含量为10原子％以下的情况下，硬质碳层整体变为高硬度，因此可提高耐磨损性。特别优选5原子％以下。进而，除了氢以外，关于氮(N)或硼(B)、硅(Si)、其他金属元素，优选的是除了不可避免的杂质以外不含这些元素。

[0055] 技术方案6所记载的发明为根据技术方案1至5中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0056] 所述网格状硬质碳层的纳米压痕(nano indentation)硬度为10GPa～35GPa。

[0057] 若纳米压痕硬度过大，则耐碎片性容易降低。另一方面，若纳米压痕硬度过小，则

耐磨损性容易不足。特别优选的纳米压痕硬度为15GPa～30GPa，尤其可有效地提高耐碎片性。

[0058] 技术方案7所记载的发明为根据技术方案1至6中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0059] 所述在厚度方向上相连成网格状的白色的硬质碳的sp^2/sp^3比为0.2～0.9。

[0060] 若sp^2/sp^3比过小，则耐碎片性提高效果不充分。另一方面，若sp^2/sp^3比过大，则耐磨损性大幅度地降低。优选的sp^2/sp^3比为0.2～0.9，通过控制在这种范围内，可使耐碎片性与耐磨损性充分地并存。另外，在受到高负重或重复负重时，被覆膜也不易破坏。特别优选的范围为0.22～0.8。

[0061] 技术方案8所记载的发明为根据技术方案1至7中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0062] 所述分散在网格的间隙中的黑色的硬质碳的sp^2/sp^3比为0.15～0.7。

[0063] 若sp^2/sp^3比为0.15～0.7，则可获得优异的耐磨损性而优选。特别优选的范围为0.2～0.55。

[0064] 技术方案9所记载的发明为根据技术方案1至8中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0065] 在所述网格状硬质碳层的下层进一步具有并非网格状的硬质碳层，

[0066] 关于所述下层的硬质碳层，

[0067] 在明视场TEM图像中，显示出较所述在厚度方向上相连成网格状且显示出白色的硬质碳更暗的颜色，

[0068] sp^2/sp^3比为0.1～0.3。

[0069] 显示出较在厚度方向上相连成网格状且显示出白色的硬质碳更暗的颜色的硬质碳层为更高密度且耐磨损性优异，尤其通过将sp^2/sp^3比控制在0.1～0.3、特别是0.15～0.3的范围内，可充分提高耐磨损性。

[0070] 而且，通过将这种硬质碳层设为下层，并层叠耐碎片性优异的网格状硬质碳层而制成二层结构的被覆膜，可提供进而使优异的耐碎片性与优异的耐磨损性并存的被覆膜。

[0071] 技术方案10所记载的发明为根据技术方案9所记载的被覆膜，其中，所述下层的硬质碳层的纳米压痕硬度为35GPa～80GPa。

[0072] 若下层的硬质碳层的纳米压痕硬度为35GPa～80GPa，则可进一步提高被覆膜的耐磨损性，因此优选。

[0073] 技术方案11所记载的发明为根据技术方案1至10中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0074] 所述网格状硬质碳层是从所述下层的硬质碳开始成长为扇状。

[0075] 在使网格状硬质碳层从下层的硬质碳开始成长为倒圆锥状的扇状的情况下，在其成长方向上形成下层的暗色的硬质碳与上层的白色的网格状硬质碳混杂的结构的部分，且产生混合比在厚度方向上变化的部分。结果，膜质从下层向上层顺畅地变化，可抑制下层与网格状硬质碳层界面上的剥离。

[0076] 像这样，可使网格状硬质碳层从下层的硬质碳开始成长，在成膜中有效率地获得白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状的CVD组织，因此即便采用PVD法作为成膜法，也可实现优异的耐碎片性与低摩擦性。

[0077] 技术方案12所记载的发明为根据技术方案1至11中任一项所记载的被覆膜，其中，

[0078] 所述扇状的成长是以白色的硬质碳作为起点。

[0079] 在以白色的硬质碳作为成长起点而使网格状硬质碳层成长为倒圆锥状的扇状的

情况下，在其成长方向上形成下层的暗色的硬质碳与上层的白色的网格状硬质碳混杂的结构的部分，且产生混合比在厚度方向上变化的部分。结果，膜质从下层向上层顺畅地变化，可抑制下层与网格状硬质碳层界面上的剥离。

[0080] 像这样，可将白色的硬质碳作为成长起点而使网格状硬质碳层成长，在成膜中有效率地获得白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状的CVD组织，因此即便采用PVD法作为成膜法，也可实现优异的耐碎片性与低摩擦性。

[0081] 技术方案13所记载的发明为一种被覆膜的制造方法，其中，

[0082] 使用电弧式PVD法，

[0083] 以将所述基材温度维持于超过200℃且为300℃以下的方式，控制偏向电压、电弧电流、加热器温度和/或炉内压力，并且

[0084] 一面使所述基材自转和/或公转，一面在所述基材的表面上被覆所述硬质碳膜，

[0085] 由此制造根据技术方案1至12中任一项所记载的被覆膜。

[0086] 电弧式PVD法为可生成离子化率高的活性的碳粒子并使其被覆的成膜法，通过使偏向电压或电弧电流、加热器温度、炉内压力等最优化，可由活性的碳粒子生成白色的硬质碳，以其作为成长起点而形成网格状硬质碳层。

[0087] 而且，通过使基材自转或公转，尽管为PVD法，sp^2/sp^3比大的白色的硬质碳层也成长为网格状，并且一面在网格的间隙中形成黑色的硬质碳一面以CVD方式逐渐成长，可形成网格状硬质碳层。

[0088] 此外，在所述各参数的最优化时，特别重要的参数为通过偏向电压、电弧电流、加热器所控制的基材温度。

[0089] 即，在偏向电压超过-50V的情况及低于-300V的情况下，难以形成网格状硬质碳层。

[0090] 而且，若电弧电流小于10A则放电困难，在超过200A的情况下耐磨损性容易降低。

[0091] 另外，若基材温度为200℃以下，则难以形成网格状硬质碳层，在超过300℃的情况下网格状硬质碳层的耐磨损性容易降低。因此，基材温度优选超过200℃且为300℃以下，更优选超过200℃且为290℃以下，进而优选210℃～290℃，进一步优选210℃～280℃。

[0092] 技术方案14所记载的发明为一种PVD装置，用于根据技术方案13所记载的被覆膜的制造方法中，且所述PVD装置的为具备将所述基材的温度控制于超过200℃且为300℃以下的控制机构的电弧式PVD装置。

[0093] 在使用电弧式PVD法来形成硬质碳的情况下，视电弧式PVD装置的偏向电压不同，有时产生基材温度为200℃以下、或在成膜中基材温度超过300℃的情况，可能不形成所述那样的结构的被覆膜。

[0094] 因此，本发明的电弧式PVD装置中，设置能以基材温度成为超过200℃且为300℃以下的方式进行控制的控制机构，以适当的温度均匀地将基材加热。

[0095] 关于具体的控制方法，可举出：设置用以将基材均匀地加热的加热器的方法；或在设置基材的夹具上导入加热机构和/或冷却机构的方法；另外，根据经热电偶监控的基材温度来自动控制偏向电压或电弧电流的方法等。

[0096] 技术方案15所记载的发明为根据技术方案14所记载的PVD装置，其包括：

[0097] 基材支撑机构，支撑所述基材以使其自如地自转公转；以及

[0098] 旋转控制机构，控制所述基材的自转和/或公转的转速。

[0099] 通过支撑基材以使其自如地自转公转并控制其自转公转，可更均匀地加热基材。

[0100] 另外，本发明也可从以下方面把握。

[0101] 即，技术方案16所记载的发明为一种被覆膜，

[0102] 被覆在基材的表面上，且所述被覆膜具有sp^2/sp^3比相对不同的两种硬质碳，sp^2/sp^3比大的硬质碳在厚度方向上相连成网格状，sp^2/sp^3比小的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用PVD法而形成，

[0103] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0104] 技术方案17所记载的发明为一种被覆膜，

[0105] 被覆在基材的表面上，且所述被覆膜在截面的明视场TEM图像中具有白色及黑色的对比度，白色的硬质碳一面以白色的点作为起点而分支一面在厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中网格状硬质碳层是使用PVD法而形成，

[0106] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0107] 技术方案18所记载的发明为一种被覆膜，

[0108] 被覆在基材的表面上，且所述被覆膜是sp^2/sp^3比相对较大的硬质碳一面以sp^2/sp^3比相对较大的点作为起点而分支一面在厚度方向上相连成网格状，sp^2/sp^3比相对较小的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用PVD法而形成

[0109] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0110] 技术方案19所记载的发明为一种被覆膜，

[0111] 被覆在基材的表面上，且所述被覆膜在截面的明视场TEM图像中具有白色及黑色的对比度，白色的硬质碳一面分支一面在厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用PVD法而形成

[0112] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0113] 技术方案20所记载的发明为一种被覆膜，

[0114] 其是被覆在基材的表面上，且所述被覆膜是sp^2/sp^3比相对较大的硬质碳一面分支一面在厚度方向上相连成网格状，sp^2/sp^3比相对较小的硬质碳分散在其间隙中而形成网格状硬质碳层，其中所述网格状硬质碳层是使用PVD法而形成，

[0115] 在利用拉曼分光法对所述网格状硬质碳层进行测定时，拉曼分光光谱的D频带与G频带的波峰的面积强度比ID/IG比为1～6。

[0116] 发明的效果

[0117] 根据本发明，可提供一种不仅充分地改善低摩擦性与耐磨损性的并存、而且也改善耐碎片性(耐缺损性)或耐剥离性的被覆膜及其制造方法以及所述制造方法中所用的PVD装置。

附图说明

[0118] 图1为本发明的一实施方式的被覆膜的截面的明视场TEM图像。

[0119] 图2为将图1的一部分放大的图。

[0120] 图3为示意性地表示本发明的一实施方式的制造装置的成膜用的炉的主要部分的图。

[0121] 图4为概念性地表示本发明的一实施例及现有例的被覆膜形成时的基材温度的变化的图。

[0122] 图5为示意性地表示摩擦磨损试验方法的图。

[0123] 图6为表示本发明的一实施例的摩擦磨损试验结果的显微镜照片。

[0124] 图7为表示本发明的一实施例的摩擦磨损试验结果的显微镜照片。

[0125] 图8为表示现有例的摩擦磨损试验结果的显微镜照片。

[0126] 图9为表示现有例的摩擦磨损试验结果的显微镜照片。

[0127] 符号的说明

[0128] 1、23:被覆膜

[0129] 1a:网格状硬质碳层

[0130] 1b:下层

[0131] 2、21:基材

[0132] 11:炉

[0133] 12:真空腔室

[0134] 13:加热器

[0135] 14:自转公转夹具(基材支撑装置)

[0136] 15:热电偶

[0137] 21':CrN

[0138] 22:中间层

[0139] 24:SUJ2材

[0140] T:靶

[0141] W:摩擦磨损试验试样

具体实施方式

[0142] 以下,根据实施方式使用图示对本发明进行说明。

[0143] 1.基材

[0144] 本发明中,要形成被覆膜的基材并无特别限定,除了铁系以外,可使用非铁系的金属或陶瓷、硬质复合材料等基材。例如可举出碳钢、合金钢、淬火钢、高速度工具钢、铸铁、铝合金、镁(Mg)合金或超硬合金等,若考虑到被覆膜的成膜温度,则优选的是在超过200℃的温度下特性不大幅度地劣化的基材。

[0145] 2.中间层

[0146] 在形成被覆膜时,优选的是在基材上预先设置中间层。由此,可使基材与被覆膜的密接性提高,并且在被覆膜磨损的情况下,可使露出的所述中间层发挥耐磨损性功能。

[0147] 这种中间层可使用铬(Cr)、钛(Ti)、硅(Si)、钨(W)、硼(B)等元素的至少一种。另

外，可在这些元素的下层使用Cr、Ti、Si、铝(Al)等的至少一种的氮化物、碳氮化物、碳化物等，这种化合物例如可举出CrN、TiN、CrAlN、TiC、TiCN、TiAlSiN等。

[0148] 3.被覆膜

[0149] 本发明的被覆膜具有若对其截面的明视场TEM图像进行观察则相对地以黑白两色显示的两种硬质碳，白色的硬质碳于厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中，形成网格状硬质碳层。

[0150] 图1为本发明的一实施方式的被覆膜的截面的明视场TEM图像，图2为将图1的明视场TEM图像的一部分放大的图。

[0151] 图1中，1为被覆膜，2为基材。由图1得知：在被覆膜1的上层(表面侧)形成有网格状硬质碳层1a，所述网格状硬质碳层1a是网格状的白色的硬质碳(低密度的硬质碳)以白色的硬质碳作为起点而向被覆膜1的表面以扇状(倒圆锥状)扩展，黑色的硬质碳(高密度的硬质碳)分散在网格的间隙中。

[0152] 另外得知，在网格状硬质碳层1a的下侧(基材侧)，存在并非网格状、且包含色调较所述白色的硬质碳更暗的硬质碳的下层1b，在网格状硬质碳层1a与下层1b之间，具有下层1b侧的硬质碳与网格状硬质碳混杂的结构的部分。

[0153] 另外，可通过图2那样的明视场TEM图像来测定网格状硬质碳层1a的网的线宽。

[0154] 本发明中，相连成网格状的白色的硬质碳优选的是宽度为0.5nm～10nm，更优选1nm～5nm，且在电子束衍射中具有漫散射图案(非晶性的散射图案)。另外，sp^2/sp^3比为0.2～0.9，更优选0.22～0.8。

[0155] 另一方面，优选的是在黑色的硬质碳中的至少一部分硬质碳中，在电子束衍射中在晶格间隔0.3nm～0.4nm的位置具有衍射斑。另外，sp^2/sp^3比为0.15～0.7，更优选0.2～0.55。

[0156] 另外，网格状硬质碳层1a的氢含量为10原子％以下，更优选5原子％以下，且剩余部分实质上仅包含碳。除了氢以外，关于N、B、Si、其他金属元素，优选的是除了不可避免的杂质以外不含这些元素。另外，纳米压痕硬度优选10GPa～35GPa，更优选15GPa～30GPa，ID/IG比为1～6，更优选1.5～5。

[0157] 另一方面，下层1b优选的是纳米压痕硬度为35GPa～80GPa，sp^2/sp^3比为0.1～0.3，更优选0.15～0.3。

[0158] 此外，网格状硬质碳层与并非网格状的硬质碳层重复层叠而被覆的情况也包括在本发明中。

[0159] 4.被覆膜的制造方法及电弧式PVD装置

[0160] (1)制造方法

[0161] 在形成所述被覆膜1时，可应用电弧式PVD法、溅镀PVD法等，特别优选电弧式PVD法。

[0162] 电弧式PVD法中，高温的熔融粒子以某概率从靶中飞出。所述粒子也被称为细粒(droplet)，在高温下活性度高。因此，在以碳作为靶的情况下，在高温下活性度高的白色(低密度)的硬质碳粒子以某概率飞出，像图1所示那样，高活性的白色粒子成为起点而白色的硬质碳层成长为扇状，在厚度方向上容易成长为网格状。

[0163] 在通过电弧式PVD法来形成被覆膜的情况下，调节偏向电压或电弧电流，或者利用

加热器来加热基材，或在设置基材的夹具(固持器)上导入冷却机构将基材强制冷却，以基材温度成为超过200℃且为300℃以下、更优选220～275℃的方式调整制造条件。

[0164] 此外，此时优选的偏向电压为-50V～--300V，除了所述加热器加热或来自固持器的冷却以外，也可通过使电弧电流变化、或者不连续或以脉冲状等间歇地施加偏向电压而使电压值变化等方法来控制基材温度，因此并无特别限定。

[0165] 在现有的电弧PVD法中，以偏向电压或电弧电流作为参数来进行成膜。结果，因工件的热容量或安装夹具、添加(charge)量等而炉内温度不均一，基材温度未得到充分控制。即，缺乏严格地进行基材的温度控制的概念，并无对如下效果的见解：通过控制基材的温度而可控制硬质碳层的组织，通过将组织制成网格状而可使低摩擦性与耐磨损性并存，进而也可改善耐碎片性或耐剥离性。

[0166] 另外，在成膜时，优选的是使基材以10rpm～200rpm的转速自转，或以1rpm～20rpm的转速公转。

[0167] 在这种制造条件可形成网格状硬质碳层的原因虽不确定，但可考虑如下。

[0168] 即，在基材温度超过200℃且为300℃以下的情况下，温度高，因此硬质碳层容易作为低密度的硬质碳层而成长。但是，若使基材以10rpm～200rpm的转速自转，或以1rpm～20rpm的转速公转，则尽管基材温度维持超过200℃且为300℃以下的温度，从靶飞出的碳离子的运动能量也因碳离子从正面撞击基材还是倾斜撞击基材而大不相同。

[0169] 即，从正面入射到基材中的碳离子由于撞击能量大，因此与基材撞击时变为高温而容易成为白色且低密度或sp^2/sp^3比大的硬质碳，另一方面，倾斜入射到基材中的碳离子由于撞击能量小，因此与基材撞击时的温度和从正面入射的情况相比较变为低温，作为黑色且高密度或sp^2/sp^3比小的硬质碳而成膜。

[0170] 结果，对于一面使基材自转或公转一面成膜的硬质碳层来说，即便在相同的成膜厚度位置，白色的硬质碳与黑色的硬质碳也混合存在。

[0171] 而且，若进一步在上层进行被覆，则由于基材温度成为超过200℃且为300℃以下的高温，因此在碳离子从正面入射的膜上，白色的硬质碳成长为网格状。另一方面，倾斜入射的碳离子在网格的间隙中形成为黑色的硬质碳。

[0172] 结果可认为形成如下网格状硬质碳的组织：由于为低密度且稀疏因此在明视场TEM图像中可见为白色的硬质碳相连成网格状，在其间隙中，由于为高密度且密集因此可见为黑色的硬质碳混合存在。

[0173] 进而，所述网格状硬质碳若基材温度超过225℃，则容易局部进行石墨化，有时在黑色的硬质碳内局部进行结晶化。若进行这种结晶化，则在明视场TEM图像中成为白色部与局部石墨化而黑色化的部分混合存在的网格状组织。

[0174] 这里，若通过电子束衍射对所述黑色化的部分进行分析，则在0.3nm～0.4nm的位置观察到弱的衍射斑。可认为所述位置相当于sp^2结构的石墨或石墨烯的c面、即(002)面，具有这种衍射斑的网格状硬质碳由于石墨的c面在与基材平行的方向上配向，因此特别可提高低摩擦性。

[0175] 此外，上文中将基材温度设定为超过200℃且为300℃以下的温度的原因在于：可认为在200℃以下的情况，即便碳离子从正面入射到基材中，也难以作为白色的硬质碳而成长为网格状，另一方面，在超过300℃的情况下，即便因旋转的夹具而碳离子倾斜入射到基

材中，也不形成黑色的硬质碳而容易形成白色的硬质碳，结果，难以形成白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状、黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中的本发明的网格状硬质碳层。

[0176] 而且，如同上述，除了调整偏向电压以外，可通过调整电弧电流、加热器温度、炉内压力等来调整基材温度，因此偏向电压并无特别限定，但若考虑到偏向电压超过-50V则难以形成网格状硬质碳层，另一方面在未满-300V的情况下难以形成网格状DLC，则优选-50V～-300V，更优选-100V～-275V。另外，关于炉内压力，在设定为10^{-4}Pa～5×10^{-1}Pa的真空环境的情况下，与导入有氢气或氮气的情况相比，可获得低摩擦且高耐磨损性的硬质碳膜，因此优选。

[0177] 相对于本发明，在现有的硬质碳膜的制法中，特别在利用电弧式PVD法进行成膜的情况下，为了形成高密度的被覆膜，通常控制偏向电压，在基材温度超过200℃而不上升的条件下成膜。

[0178] 另外，提出了如下技术：将偏向电压设定为-500V～-1000V，在内层(下层)被覆在明视场TEM图像中可见为白色的层后，在偏向电压-100V的条件下，在其上层将在明视场TEM图像中可见为较内层更暗的硬质碳层成膜，但这里并未公开通过控制偏向电压而使硬质碳膜的密度在厚度方向上倾斜，无法形成本发明那样的包含经高度控制的网格状硬质碳的组织结构，无法制作像本发明的硬质碳膜那样使低摩擦性与耐磨损性充分并存而具有优异的滑动特性、并且耐碎片性及耐剥离性也充分优异的被覆膜。

[0179] 本实施方式的被覆膜可使用电弧式PVD装置而制造，具体的成膜装置例如可举出日本ITF公司制造的电弧式PVD装置M720。以下，对使用所述电弧式PVD装置的被覆膜的制造加以具体说明。

[0180] 首先，在成为基材的金属原材料上以10μm的厚度被覆CrN后，从PVD装置中取出，以面粗糙度Rz成为0.3μm的方式进行磨削处理。然后，将基材设置在具备自转公转夹具的电弧式PVD装置中。

[0181] 然后，调整偏向电压或电弧电流的大小，或间歇地导入成为非偏向电压的时间而冷却基材，或利用加热器将基材加热，或使基材旋转，以基材温度成为超过200℃且为300℃以下左右的方式进行控制，使硬质碳膜成长为网格状。

[0182] 如上所述，本发明的成膜的详细机制不明，但可认为，通过将基材温度置于这种高温环境下，以某概率飞入到基材中的活性度高的白色的硬质碳粒子成为起点，硬质碳的膜成长受到下层的影响，以白色的硬质碳在黑色的硬质碳中进行CVD成长的方式，在厚度方向上成长为网格状。

[0183] 此时，通过在所述高温的成膜环境下一面使基材旋转一面成膜，白色的硬质碳与黑色的硬质碳在厚度方向与旋转方向的任一方向上均容易混合存在，白色的硬质碳容易以网格状在厚度方向上被覆。

[0184] (2)电弧式PVD装置

[0185] 继而，对本实施方式的电弧式PVD装置加以具体说明。图3为示意性地表示本实施方式的电弧式PVD装置的成膜用的炉的主要部分的图。

[0186] 电弧式PVD装置具备成膜用的炉11及控制装置(省略图示)。炉11中，设有真空腔室12、等离子体产生装置(省略图示)、加热器13、作为基材支撑装置的自转公转夹具14、作为

温度测量装置的热电偶(T.C.10mm见方棒)15及偏向电源(省略图示)及调整炉内的压力的压力调整装置(省略图示)。

[0187] 另外,优选的是在基材支撑装置上设有供给冷却水和/或温水或蒸气的冷却加热装置。此外,T为靶(碳靶),21为形成有中间层的基材(铁基材)。另外,实际上具备5台靶T,但图3中为了简化而仅记载1台。

[0188] 等离子体产生装置具备电弧电源、阴极及阳极,通过阴极与阳极间的真空电弧放电,使碳从作为阴极材料的碳靶T中蒸发,并且产生含有经离子化的阴极材料(碳离子)的等离子体。偏向电源对基材21施加既定的偏向电压而使碳离子以适当的运动能量向基材21飞翔。

[0189] 自转公转夹具14为圆板状,且以圆的中心为旋转中心在箭头的方向上自如地旋转,在以圆板上的中心为中心的同心圆上,等间隔地具备多个相对于圆板而垂直的旋转轴。多个基材21分别由所述旋转轴所保持,且在箭头的方向上自如地旋转。由此,基材21被保持在自转公转夹具14上而自如地自转及公转。另外,对于自转公转夹具14,以热在基材21与自转公转夹具14之间迅速传导、基材21与自转公转夹具14的温度大致相等的方式使用不锈钢等导热性高的金属材料。

[0190] 加热器13及冷却装置分别将自转公转夹具14加热、冷却,由此间接地将基材21加热、冷却。这里,加热器13是以可调节温度的方式构成。另一方面,冷却装置是以可调整冷却水的供给速度的方式构成,具体来说是以在实施冷却时将冷却水供给于自转公转夹具14和/或旋转轴、在停止冷却时停止供给冷却水的方式构成,且是以在加热时将温水或蒸气供给于自转公转夹具14和/或旋转轴、在停止加热时停止供给温水或蒸气的方式构成。另外,热电偶15是安装在基材21的附近,以间接地测量基材温度,在成膜中改变电弧电流值、偏向电压值、加热器温度的至少一个,控制为目标基材温度的方式而构成。

[0191] 控制装置以可靠地形成网格状硬质碳层的方式、或以可无偏向地进行成膜的方式,将自转公转夹具14的转速在预先选择的自转与公转的组合下,将各转速控制为既定的转速。另外,根据热电偶15对基材21的温度的测量结果,使偏向电压、电弧电流、加热器温度、炉内压力最优化。由此,可将成膜中的基材21的温度保持在超过200℃且为300℃以下的温度范围内。另外,视需要控制冷却装置的工作及偏向电压的施加模式。

[0192] 例如优选的是组入反馈系统(feedback system),所述反馈系统在上中下段测量基材温度,根据其测量值使上中下段各位置的电弧电流值在成膜中适当变化,将上中下段各位置的基材温度设定为目标温度。由此可实现上中下段的硬质碳膜的膜组织的稳定化。此外,现有的硬质碳膜的成膜中,偏向电压或电弧电流等成膜参数大多情况下是在成膜前将预定的值输入到控制装置中,在预先经程式(Program)化的成膜条件下进行成膜,并无根据成膜中途所测量的基材的温度而使电弧电流或加热器温度变更的成膜方法、装置。因此,炉内位置的温度不均一或批次间的温度不均一的程度较本发明的方法更大。

[0193] 5.被覆膜的检查方法

[0194] (1)TEM组织的观察

[0195] 通过透射式电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM),对使用聚焦离子束(Focused Ion Beam,FIB)薄膜化的被覆膜以例如300kV的加速电压观察明视场TEM图像。

[0196] (2)氢含量的测定

[0197] 通过氢前向散射(Hydrogen Forward Scattering,HFS)分析来测定被覆膜中的氢含量。

[0198] (3)硬质碳层的粗密判定方法

[0199] 硬质碳皮膜的密度通常可利用掠入射X射线分析(Grazing Incidence X-ray Analysis,GIXA)法或掠入射X射线反射率测定(Grazing Incidence X-ray Reflectivity,GIXR)法来测定。然而,在硬质碳层中密度小的粗的硬质碳与密度大的密的硬质碳非常微细地分散的情况下,难以利用所述方法来高精度地测定各部的密度。

[0200] 对于这种硬质碳层,例如可使用日本专利第4918656号公报中记载的有效利用明视场TEM图像的亮度的方法。具体来说,在明视场TEM图像中,密度越低则电子束的穿透量越增加,因此在组成相同的物质的情况下,密度越低则图像越变白。因此,为了判断包含同一组成的多层的硬质碳层的各层的密度的高低,优选的是利用硬质碳层的组织截面的明视场TEM图像。

[0201] 图1的明视场TEM图像的情况下,可见表面部的硬质碳层的色调较内层部的硬质碳的色调更白。而且得知,所述表面部中,成为白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状、黑色的硬质碳分散在其间隙中成为网格状硬质碳。为了使白色与黑色的色调差明显,能以强调对比度的方式进行色调修正。

[0202] (4)被覆膜的非晶性判定方法

[0203] 对利用FIB将截面薄膜化而成的被覆膜在加速电压200kV、试样吸收电流10^{-9}A、射束点尺寸0.7nmΦ的条件下进行电子束衍射,取得极微小电子束衍射图形的图像,若所述图像为漫散射图案则判定为非晶性,若观察到点状的图案则测定点附近的强度间隔L,根据2Lλ＝相机长的关系求出晶格间隔λ(nm)。

[0204] (5)由拉曼分光法所得的ID/IG比的测定方法

[0205] 硬质碳层可通过将由拉曼光谱分析所得的拉曼光谱的波峰分离而获得。具体来说,将D频带的波峰位置固定于1350cm^{-1}而选取,将所述波峰的面积强度设为ID,G频带的波峰位置是在1560cm^{-1}附近自由设定并进行波峰分离,将所述波峰的面积强度设为IG,算出ID/IG比。

[0206] (6)sp^2/sp^3比的测定方法

[0207] 通过电子能量损失谱分析(Electron Energy-Loss Spectroscopy,EELS法)算出sp^2强度、sp^3强度,由此可算出sp^2/sp^3比。具体来说,应用走查型透过电子显微镜(Scanning Transmission Electron Microscope,STEM)模式下的光谱成像法,在加速电压200kv、试样吸收电流10^{-9}A、射束点尺寸Φ1nm的条件下,将以1nm的间距所得的EELS累计,以来自约10nm区域的平均信息的形式提取C-K吸收光谱,算出sp^2/sp^3比。

[0208] 若使用本测定方法,则可测定微小部中的sp^2/sp^3比,由于高密度的硬质碳的sp^2/sp^3比小于低密度的硬质碳的sp^2/sp^3比,因此可代用作硬质碳的粗密判定方法。

[0209] (7)网格状硬质碳层的导电率的测定方法

[0210] 通过二端子法在端子间流通一定的电流并测定二端子间的电压下降,算出电阻值而测定被覆膜的电阻。

[0211] (8)纳米压痕硬度的测定方法

[0212] 纳米压痕硬度是使用艾利奥尼克斯(Elionix)公司制造的纳米压痕仪(Nanoindenter)ENT1100a,在负重300mgf、负重分割数500段、负重负载时间1秒的条件下测定。

[0213] 此外,在网格状硬质碳层为最上层的情况下,可从膜表面测定纳米压痕硬度,在设有其他被覆层而并非最上层的情况下,对膜的截面进行镜面研磨后进行测定。另外,关于下层的膜,也从膜截面进行纳米压痕硬度的测定。

[0214] 6.本实施方式的效果

[0215] 如上所述,本发明的被覆膜具有现有的硬质碳层中未见的非常特异的组织结构,即,在TEM组织的明视场图像中显示出白色的低密度的硬质碳在硬质碳层的厚度方向上连续地相连成网格状,且在TEM组织的明视场图像中显示出黑色的高密度的硬质碳分散在其间隙中。

[0216] 而且,低密度的白色的硬质碳为软质且对冲击的耐受性强而低摩擦性优异,因此通过像这样成为白色的硬质碳三维地相连的结构,可使从外部施加的应力非常有效率地分散,低摩擦性及耐碎片性优异。另外,由于成为在厚度方向上连续地相连的组织,因此对剥离的耐受性也强。

[0217] 进而,分散在白色的硬质碳的间隙中的黑色的硬质碳由于为高密度,因此可提高耐磨损性。

[0218] 结果,可使低摩擦性与耐磨损性充分地并存,与现有的被覆膜相比可大幅度地提高滑动特性,并且可使耐碎片性及耐剥离性也较现有的被覆膜而大幅度地提高。特别适合的用途可举出活塞环等汽车用零件。

[0219] 实施例

[0220] 然后,根据实施例对本发明加以更具体说明。

[0221] 1.摩擦磨损试验试样的制作

[0222] (1)基材、中间层的形成

[0223] 准备基材(符合SWOSC-V的材料),形成为直径(Φ)80mm、环径方向宽度(a1)2.6mm、环轴方向宽度(h1)1.2mm的活塞环形状,在其滑动面侧的表面上使用电弧式PVD装置被覆厚度10μm的CrN层后,进行磨削处理,准备面粗糙度Rz为0.3μm的CrN层被覆钢基材。

[0224] (2)被覆膜的形成

[0225] 接着,使用图3所示的具备成膜用的炉11的电弧式PVD装置,在CrN层被覆钢基材上在以下所示的成膜条件下形成厚度0.2μm的Cr中间层及厚度0.9μm的硬质碳膜,制作实施例及现有例的试样。图4为概念性地表示本实施例及现有例的被覆膜形成时的基材温度的变化的图,横轴为成膜的时间,纵轴为基材温度。

[0226] (a)实施例

[0227] 将CrN层被覆钢基材配置在也为基材支撑装置的自转公转夹具14上后,设置在电弧式PVD装置的炉11内,被覆厚度0.2μm的金属Cr层作为中间层后,将加热器13加热到250℃,以6.8kW(-170V、40A)进行电弧放电,使用碳阴极开始被覆硬质碳。此时,自转公转夹具14是设定为自转:39rpm、公转:4rpm的旋转。另外,以炉11内的基材21的温度从成膜初期的70℃起连续地上升到成膜后期的最高温度245℃为止的方式,利用热电偶将电弧电流控制在40A～100A的范围内。

[0228] (b)现有例

[0229] 将硬质碳成膜中的偏向电压设定为-75V，与实施例同样地进行成膜。成膜中的基材温度是从70℃起连续地上升到190℃为止。

[0230] 对所得的各试样的表面再次实施磨削处理，调整为面粗糙度Rz为0.15μm后，进行以下的各评价。

[0231] 2.被覆膜的评价

[0232] (1)明视场TEM图像的观察

[0233] 对所形成的被覆膜的明视场TEM图像进行观察。将观察结果示于表1中。

[0234] [表1]

[0235]

	所观察到的 TEM 组织
实施例	基材侧（下层）：厚度 0.6 μm 的色调暗的硬质碳层 表面侧（上层）：厚度 0.3 μm 的网格状硬质碳层
现有例	厚度 0.9 μm 的色调暗的硬质碳层

[0236] 如表1所示，确认到在实施例中，在色调暗的硬质碳层上形成有网格状硬质碳层，进而所述网格状硬质碳层是白色的硬质碳在厚度方向上相连成网格状，黑色的硬质碳分散在所述网格的间隙中而形成。另外确认到，白色的硬质碳的网的线宽为0.5nm～10nm，主要为1nm～5nm。

[0237] 形成这种网格状硬质碳层的原因在于：在偏向电压-170V下，如图4所述，在基材的被覆温度为200℃以下的成膜初期首先形成下层，然后在经控制为230℃以上(本实施例中为225℃～245℃)的温度条件下形成上层。

[0238] 此外确认到，即使在控制为210℃～245℃、220℃～245℃、超过200℃且为295℃以下、超过200℃且为250℃以下、210℃～250℃以下、及220℃～275℃、230℃～260℃等的温度条件下，也能通过调整偏向电压等而形成上层。

[0239] 另一方面确认到，在现有例中，不形成网格状硬质碳层，而仅形成色调暗的硬质碳层。

[0240] (2)电阻、ID/IG比、电子束衍射、氢含量、纳米压痕硬度、sp^2/sp^3比的测量

[0241] 对实施例的被覆膜测定上层(网格状硬质碳层)的电阻、ID/IG比、由电子束衍射所得的非晶性、氢含量、纳米压痕硬度、sp^2/sp^3比。此外，由电子束衍射所得的非晶性的测量及sp^2/sp^3比的测量是对白色硬质碳与黑色硬质碳两者进行。另外，也测量下层的硬质碳层的纳米压痕硬度及sp^2/sp^3比。将测量结果示于表2中。

[0242] [表2]

[0243]

	实施例			现有例
	上层（网格状硬质碳层）		下层	
	白色硬质碳	黑色硬质碳		
电阻（Ω·cm）	20～200			10 K～30 K
ID/IG 比	2.3		0.5	0.5
电子束衍射	散射图案	有衍射斑	散射图案	散射图案
氢含量（原子%）	0		0	0
纳米压痕硬度（GPa）	25		58	60
sp^2/sp^3 比	0.35～0.46	0.19～0.28	0.20～0.24	0.18～0.22

[0244] 由表2确认到，本实施例中，上层(网格状硬质碳层)的电阻、纳米压痕硬度、ID/IG比、白色硬质碳及黑色硬质碳各自的电子束衍射、sp^2/sp^3比、下层的纳米压痕硬度、sp^2/sp^3比分别满足本发明的主要技术方案的规定。

[0245] (3)摩擦磨损试验

[0246] 然后，对各被覆膜进行汽车用滑动构件的评价中通常进行的利用SRV(Schwingungs Reihungund und Verschleiss)试验机的摩擦磨损试验。具体来说，如图5所述，在使摩擦磨损试验试样W的滑动面抵接于作为滑动对象的SUJ2材24的状态下，施加100N及1000N的负重使其往返滑动，利用显微镜观察摩擦磨损试验试样W的滑动面。此外，在图5中，22为中间层，23为被覆膜。另外，21'为CrN。

[0247] 将试验结果的一例示于图6～图9中。图6为实施例的以负重100N进行10分钟滑动后的滑动面的显微镜照片，图7为实施例的以负重1000N进行1小时滑动后的滑动面的显微镜照片。另外，图8为表示现有例的以负重100N进行10分钟滑动后的滑动试验结果的显微镜照片，图9为表示现有例的以负重1000N进行1小时滑动后的滑动试验结果的显微镜照片。此外，图6、图7的淡灰色的部分23为硬质碳被覆膜，图8、图9的中央的淡灰色的部分21'为CrN，其周围的接近白色的灰色的部分22为Cr的中间层。其周围的深灰色的部分23为硬质碳被覆膜。

[0248] 像图7所示那样，可确认实施例中即便以负重1000N进行1小时滑动后，也未发生硬质碳的剥离，磨损止于黑色的硬质碳被覆层内，实施例的被覆膜即便以高负重使用也长时间不会产生碎片或剥离，作为被覆膜而具有优异的性能。

[0249] 另一方面可确认，如图8所述，现有例中在以负重100N进行了10分钟滑动的时刻，因碎片或剥离而硬质碳被覆层被磨去，CrN层被覆钢基材的CrN层露出。进而可确认，如图9所述，现有例中若以负重1000N进行1小时滑动，则与100N时同样地因碎片或剥离而硬质碳被覆层被磨去，CrN层被覆钢基材的CrN层露出。

[0250] 以上，根据实施方式对本发明进行了说明，但本发明不限定于所述实施方式。可在与本发明相同及均等的范围内对所述实施方式加以各种变更。

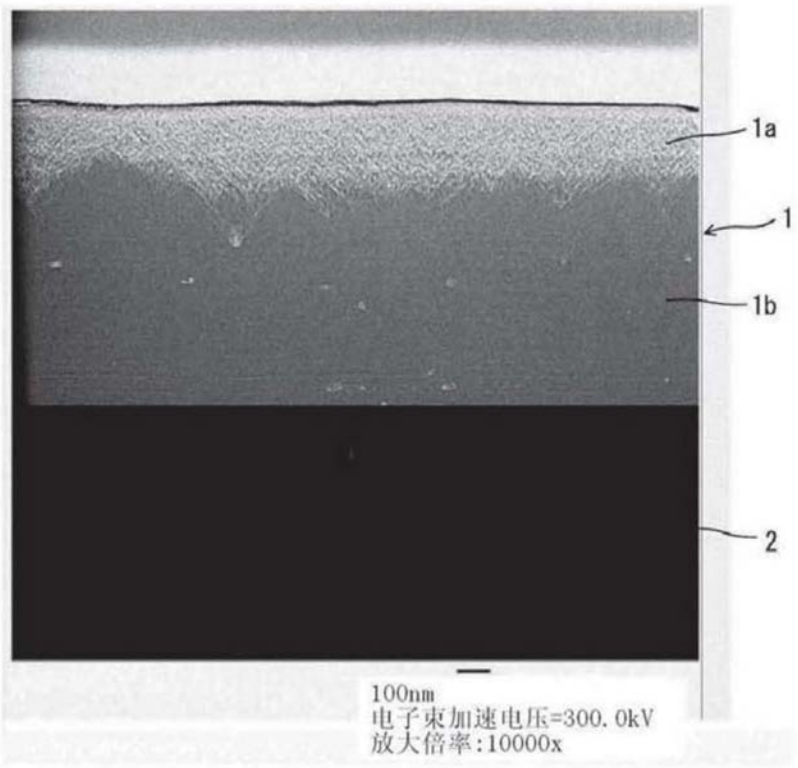


图1

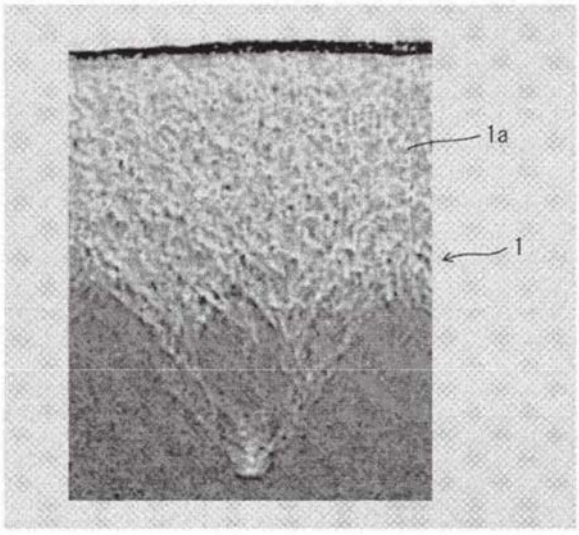


图2

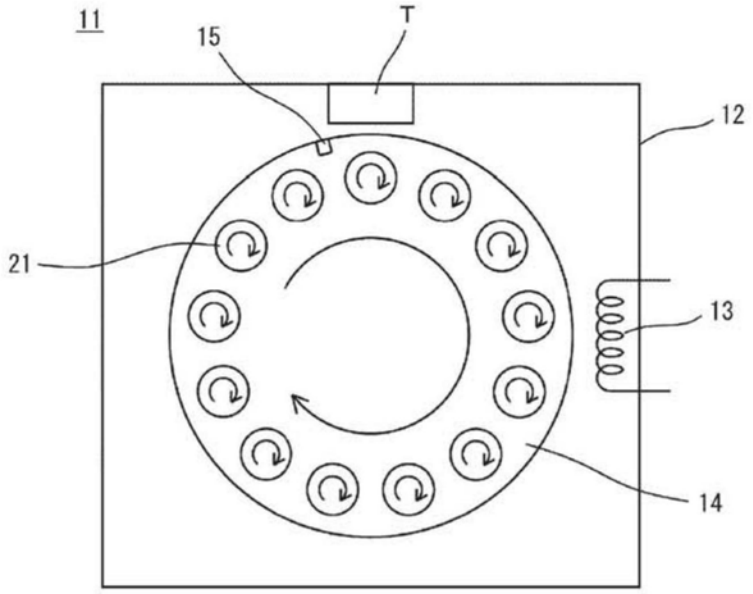

11
15
T
12
21
13
14

图3

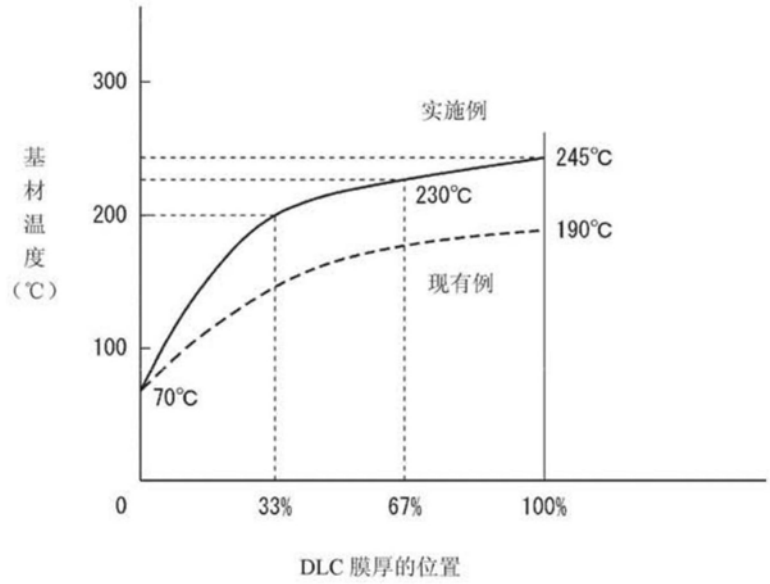

300
200
100
0
基材温度（℃）
实施例
245℃
230℃
190℃
现有例
70℃
33%
67%
100%
DLC 膜厚的位置

图4

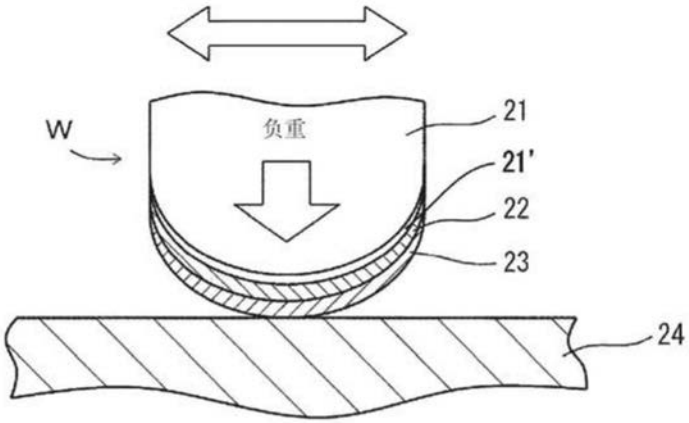


图5

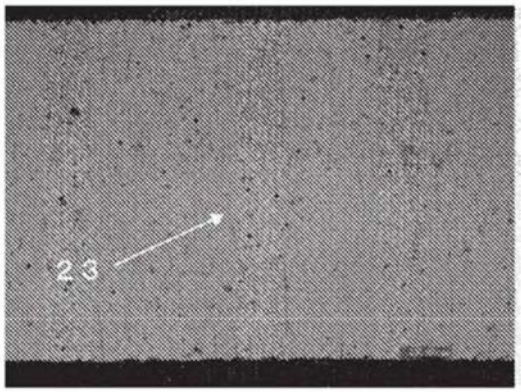


图6

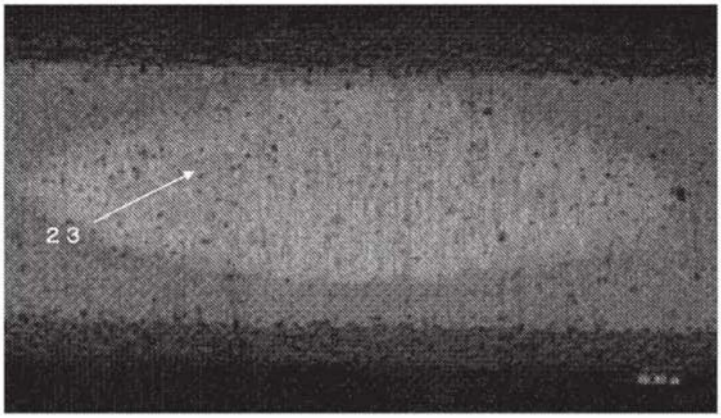


图7

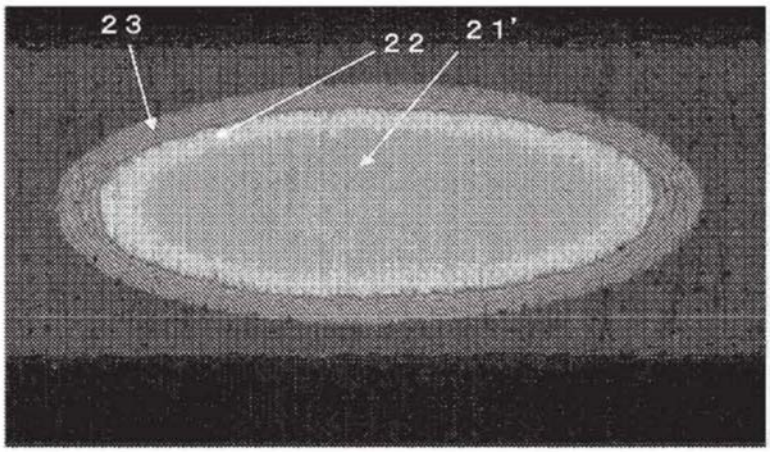


图8

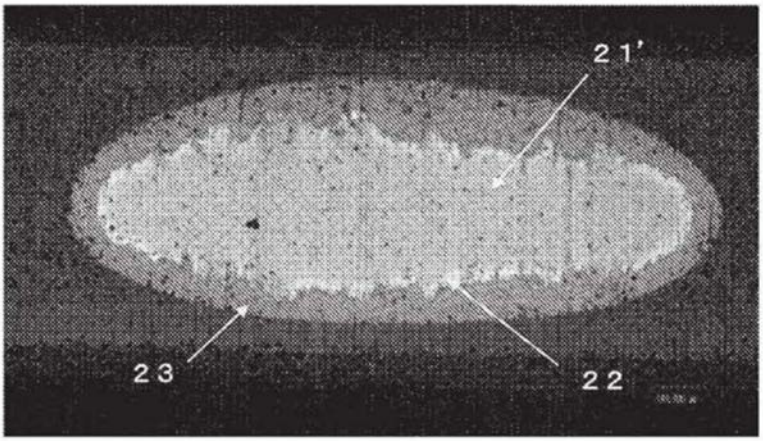


图9